

UNTERSUCHUNGEN ZUR OXIDANTIENBILDUNG
IN DER VERUNREINIGTEN TROPOSPHÄRE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich

Geowissenschaften

der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität

von

ELMHART NEUBER

aus Büdingen

Frankfurt am Main ~~1983~~

1984



UNTERSUCHUNGEN ZUR OXIDANTIENBILDUNG
IN DER VERUNREINIGTEN TROPOSPHÄRE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich

Geowissenschaften

Johann-Wolfgang-Goethe-Universität

von

ELMHART NEUBER

aus Büdingen

Frankfurt am Main 1983

1983

Gedruckt mit der Genehmigung des Fachbereiches Geowissenschaften der Universität Frankfurt/Main

Dekan: Prof. Dr. H.W. Georgii

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H.W. Georgii

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. U. Schurath

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1984

UNTERSUCHUNGEN ZUR ORIENTIERUNGSFÄHIGKEIT UND WECHSELNUTZUNG VON ORIENTIERUNGSWEISEN

VERFAHREN UND ERGEBNISSE DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG

INHALTSVERZEICHNIS

		SEITE
1.0	EINFÜHRUNG	1
1.1	RECHTSHORizont	1
1.2	RECHNUNG DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	2
2.0	VORLESUNG	10
3.0	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	11
4.0	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	12
4.1	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	13
4.2	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	14
4.3	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	15
5.0	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	16
6.0	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	17
7.0	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	18
7.1	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	19
7.1.1	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	20
7.1.2	ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG FÜR DEN FALL DER ORIENTIERUNGSWECHSELNUTZUNG	21

UNTERSUCHUNGEN ZUR OXIDANTIENBILDUNG IN DER VERUNREINIGTEN TROPOSPHÄRE

INHALTSVERZEICHNIS

	SEITE
1.0 EINLEITUNG	1
1.1 KENNTNISSTAND	1
1.2 MECHANISMUS DER OXIDANTIENBILDUNG UND VERHALTEN DER VORLÄUFER IM PHOTOSMOG	5
2.0 ZIELSETZUNG	10
3.0 CHARAKTERISIERUNG DES MESSGEBIETS	13
3.1 OROGRAPHIE UND KLIMA	13
3.2 EMISSIONSSITUATION	13
4.0 INSTRUMENTELLE REALISIERUNG	16
4.1 MESSMETHODEN	16
4.2 DATENERFASSUNG UND -VERARBEITUNG	20
5.0 MESSTRATEGIE UND DURCHFÜHRUNG DER MESSFLÜGE	22
6.0 RANDBEDINGUNGEN UND PROBLEMATIK DER MESSFLÜGE	24
7.0 MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION	25
7.1 HORIZONTALE KONZENTRATIONSVERTEILUNGEN	25
7.1.1 HORIZONTALE KONZENTRATIONSVERTEILUNGEN DER C2-C8 KOHLENWASSERSTOFFE	25
7.1.2 HORIZONTALE KONZENTRATIONSVERTEILUNGEN DES NOX UND DES OZONS	33

7.2	VERTIKALE KONZENTRATIONSVERTEILUNGEN	38
7.2.1	VERTIKALE KONZENTRATIONSVERTEILUNGEN DER C2-C8-KOHLLENWASSERSTOFFE	38
7.2.2	VERTIKALSCHNITTE DER NOX-, DER C2-C8-KOHLLENWASSERSTOFF- UND DER OZONKONZENTRATION IM LEE DES RHEIN-RUHRBEREICHES	43
7.2.3	VERTIKALPROFILE DER OZON- UND NOX-KONZENTRATIONEN	43
7.3	ZEITSKALE DES VORLÄUFERVERHALTENS	52
7.4	EINBEZIEHUNG DER VORLÄUFER IN DIE OXIDANTIEN-BILDUNG	61
7.5	ZEITSKALE DER OZONBILDUNG	63
7.6	ABSCHÄTZUNG DER OH-RADIKALKONZENTRATIONEN IN DER VERUNREINIGTEN ATMOSPHÄRE UNTER 'PHOTO-SMOG-BEDINGUNGEN'	65
7.7	MINDERUNGSSTRATEGIEN DER OXIDANTIENBELASTUNG	69
7.8	NETTO-OZON-UND NO2-MASSENFLÜSSE IM LEE DES RHEIN-RUHRBEREICHES	74
7.9	ABHÄNGIGKEIT DER OZONMAXIMA IN DER MISCHUNGSSCHICHT VON METEOROLOGISCHEN PARAMETERN	80
7.10	VERTIKALVERTEILUNGEN DER NO2-PHOTOLYSENFREQUENZ(j_{NO2})	88
7.10.1	DURCHFÜHRUNG UND PROBLEMATIK DER MESSUNGEN	89
7.10.2	MESSERGEBNISSE	92
7.10.2.1	VERTIKALVERTEILUNGEN VON j_{NO2} IN DER WOLKENFREIEN ATMOSPHÄRE	92
7.10.2.2	DER EINFLUSS VON WOLKEN AUF DIE j_{NO2} -VERTIKALVERTEILUNG	97

	SEITE
7.8.3 VERGLEICH DER MESSERGEBNISSE MIT MODELL- RECHNUNGEN DER jNO ₂ -VERTIKALVERTEILUNG	99
8.0 STATISTISCHE ANALYSE DER RÄUMLICHEN OZON- VERTEILUNG	106
8.1 NUMERISCHE TIEF-UND HOCHPASSFILTERUNGEN	109
8.2 SPEKTRALE VARIANZANALYSE DER RÄUMLICHEN OZONVERTEILUNG	117
8.3 SPEKTRALE KOPPELUNGEN DER HORIZONTAL EN NO _x - FEUCHTE- UND OZONVERTEILUNG IN DER MISCHUNGSSCHICHT	130
8.4 NUMERISCHE BANDPASSFILTERUNGEN DER MESSREI- HEN DER HORIZONTAL EN NO _x -, FEUCHTE- UND OZONVERTEILUNGEN	133
9.0 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSBEMERKUNGEN	148
ANHANG	155
LITERATURVERZEICHNISS	
DANKSAGUNG	
TABELLARISCHER LEBENSLAUF	

1.0 EINLEITUNG

1.1 KENNTNISSTAND

Das Phänomen des 'photochemischen Smogs' wurde erstmals Anfang der vierziger Jahre an der Westküste der USA in Los Angeles beobachtet. Wie Messungen der für diesen Smogtyp charakteristischen Schadstoffe zeigen, tritt diese Art der 'photochemischen Luftverunreinigungen' episodenhaft auch in Mitteleuropa während sommerlicher, strahlungsreicher Hochdruckwetterlagen im Bereich von Ballungsräumen auf. Als Indiz hierfür gelten insbesondere die gegenüber dem natürlichen Ozonpegel stark erhöhten Ozonkonzentrationen in der verunreinigten Troposphäre, die mit dem Beitrag natürlicher Quellen nicht erklärt werden können (1,2).

Es gilt heute als gesichert, daß anthropogene Kohlenwasserstoff (Kw-) und Stickoxidemissionen (Vorläufer) während ihrer Transmission in der Atmosphäre unter dem Einfluss der kurzwelligen Sonnenstrahlung in einem komplexen Reaktionsmechanismus maßgeblich an der Bildung einer Reihe von 'sekundären Schadstoffen' (Ozon, PAN, Aldehyde, Ketone etc.) beteiligt sind. Ozon besitzt den mengenmäßig größten Anteil an den Reaktionsprodukten, die aufgrund ihrer überwiegend oxidierenden Eigenschaften als 'Oxidantien' bezeichnet werden. Die Wirkung dieser Schadstoffe auf den Menschen äußert sich in Form von Augen- und Schleimhautreizungen (3). Darüberhinaus sind Schäden an Pflanzen und Materialien nach deren Exposition mit Oxidantien beobachtet worden (4).

Verschiedene Analysen von Messungen und Modellrechnungen

zeigen, daß photochemische Luftverunreinigungen nicht nur lokal und regional im Bereich bis zu 100 km Leedistanz von größeren Ballungsgebieten sondern auch im synoptischen 'Scale' (~ 1000 km) gebildet und transportiert werden können (5).

Mit Hilfe von Messungen, Smogkammerexperimenten und Modellrechnungen wurde versucht, geeignete Strategien zur Minderung der Oxidantienbelastung in der urbanen Atmosphäre sowie in der weiteren Umgebung der Ballungsräume zu finden(6). Hierbei geht es besonders um die Frage, ob die Reduzierung der Kw- oder der Stickoxidemissionen in den Ballungsräumen während einer Oxidantienepisode die größere Wirksamkeit im Hinblick auf die Verminderung der Oxidantienbelastung besitzt +).

Die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen sind jedoch sehr kontrovers. Die modellhafte Erfassung der Oxidantienbildung in der Atmosphäre ist aufgrund der großen Zahl von physikalisch-chemischen Variablen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Auch sind die Ergebnisse von Smogkammerexperimenten, die Informationen über den Ablauf von Reaktionsmechanismen im Photosmog liefern, nicht ohne Einschränkungen auf reale atmosphärische Verhältnisse übertragbar.

Gegenwärtig wird mit Hilfe von detaillierten reaktionskinetischen Modellen in Verbindung mit verbesserter Ausbreitungsrechnungen versucht, Aussagen über die Aus-

+)US-Grenzwert [O₃] max (1h-Mittel) = 120 ppb
MIK-Wert [O₃] max (0.5h-Mittel) = 75 ppb



wirkung von Emissionsänderungen auf die Oxidantienbelastung im Bereich von Ballungsräumen zu entwickeln (7).

Das Auftreten von lufthygienisch bedenklichen Ozonkonzentrationen ist auch in der Bundesrepublik durch zahlreiche Messungen dokumentiert (8). Aufgrund dessen vergab das Bundesministerium des Innern an die FU Berlin, an die Universität Bonn sowie an die Universität Frankfurt ein Forschungsvorhaben, das die modellhafte Erfassung der Oxidantienbelastung in dem als 'notorische' Photosmog-Region geltenden Rhein-Ruhrbereich +) zum Ziel hatte. Es sollten Entscheidungshilfen für emissionsmindernde Maßnahmen der Vorläuferemissionen erarbeitet werden, um die Oxidantienbelastung in diesem Raum zu mindern.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden an der Universität Bonn Smogkammerexperimente zur Untersuchung der Kinetik der photochemischen Reaktionsabläufe durchgeführt (9). Anhand dieser Ergebnisse wurde die 'Richtigkeit' von reaktionskinetischen Modellen überprüft.

Die Arbeitsgruppe an der FU Berlin hatte die Aufgabe, die Oxidantienbildung und -belastung in dem als Modellgebiet ausgewählten Rhein-Ruhrbereich mit Hilfe von Ausbreitungsrechnungen und unter Berücksichtigung von chemischen Umwandlungen der Vorläuferemissionen in der Atmosphäre zu simulieren (10).

In Ergänzung hierzu erfolgten durch die Universität Frankfurt mit entsprechend instrumentierten Flugzeugen simultane Messungen der wesentlichen Vorläufer- und Oxidantienkonzentrationen sowie meteorologischer Parameter in der unteren Troposphäre des Rhein-Ruhrbereiches. Aufgrund dieser +) siehe Abb.3

Messungen sollte eine Verifizierung des Ausbreitungsmodells photochemischer Luftverunreinigungen erreicht werden. Diese Messungen bilden die wesentliche Grundlage dieser Arbeit.

Zum weiteren Verständnis der Zielsetzung dieser Arbeit wird zunächst nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand der Reaktionsmechanismus der Oxidantienbildung sowie das Verhalten der Vorläuferkomponenten in der verunreinigten Troposphäre erläutert.

1.2 MECHANISMUS DER OXIDANTIENBILDUNG IN DER VERUNREINIGTEN TROPOSPHÄRE UND VERHALTEN DER VORLÄUFER IM PHOTOSMOG

Der gegenwärtige Kenntnisstand des Reaktionsmechanismus der Oxidantienbildung ist zunächst anhand eines stark vereinfachten Schemas in Abb.1 dargelegt (11).

Zum Ablauf von photochemischen Reaktionen wird Energie benötigt, die durch die kurzwellige Sonnenstrahlung im Wellenlängenbereich von 290-420 nm bereitgestellt wird.

Von zentraler Bedeutung ist die Photolyse des NO_2 zu NO und $\text{O } ^3\text{P}$ Atomen (R1). Durch Rekombination des Sauerstoffatoms mit molekularem Sauerstoff wird Ozon gebildet (R2). Die Reaktion des Ozons mit NO (R3) verläuft aber so schnell, daß die Reaktionen R1-R3 keine Ozonquelle darstellen. Diese Reaktionen laufen um mehrere Größenordnungen schneller ab, als die in Frage kommenden Konkurrenzreaktionen, so daß sich im Zeitscale von Minuten ein photo-stationäres Gleichgewicht zwischen NO , NO_2 und O_3 einstellt (Gl.1):

$$1 \quad [\text{O}_3] = \frac{j \text{NO}_2}{k_3} \cdot \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

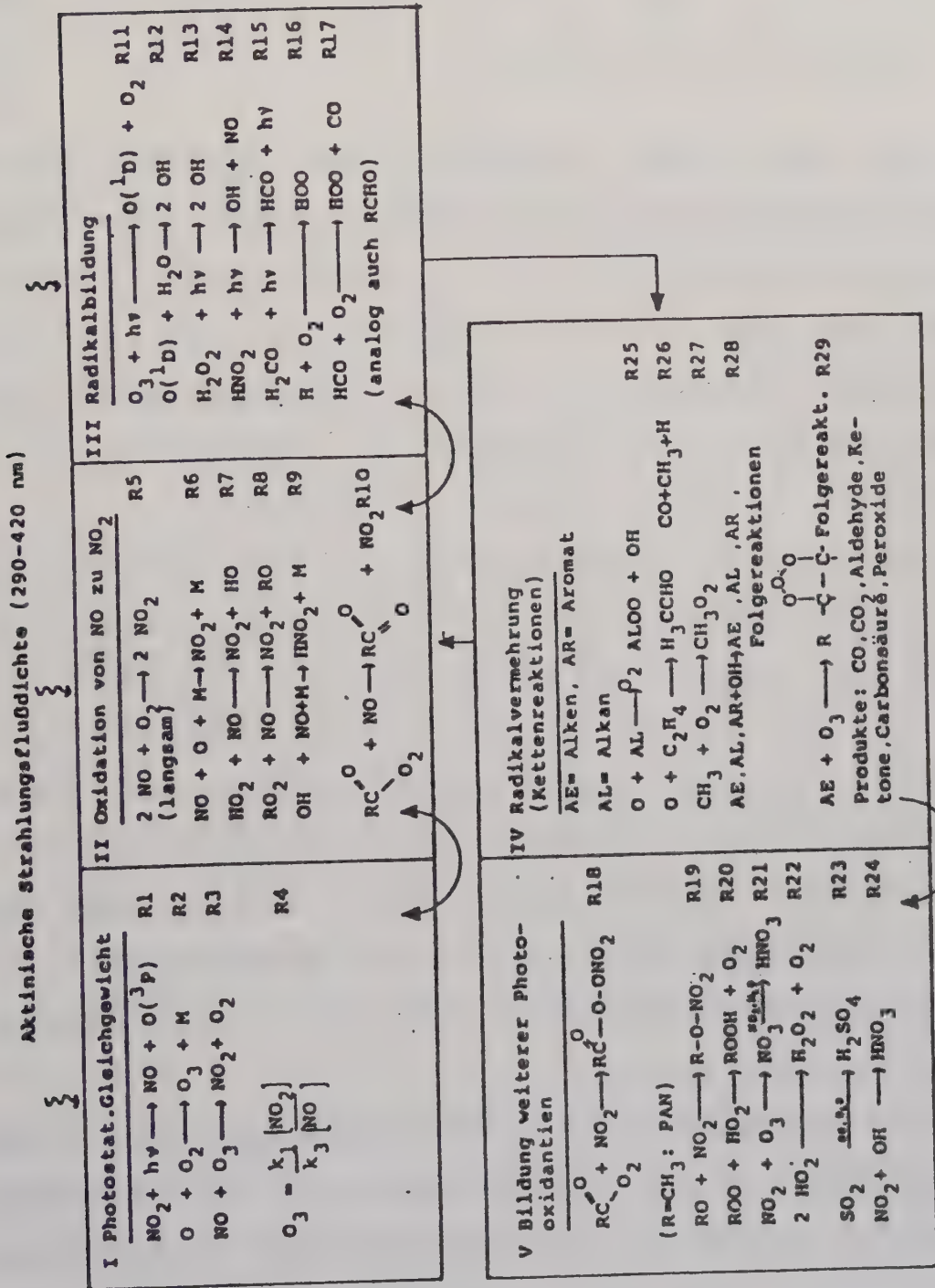


Abb.1 : Vereinfachtes Schema des Reaktionsmechanismus der Oxidantienbildung in der verunreinigten Troposphäre (nach Bruckmann (11), modifiziert).

Nach Gl.1 wird die Ozonkonzentration vom $[NO_2] / [NO]$ Verhältnis sowie von dem Verhältnis zwischen den NO_2 -Photolysefrequenzen (jNO_2) und der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion R3 (k_3) bestimmt.

In der verunreinigten Troposphäre tragen unter dem Einfluß der Sonnenstrahlung eine Vielzahl von Oxidationsreaktionen zur Umwandlung des NO zu NO_2 bei, vor allem die schnellen Reaktionen des NO mit Peroxiradikalen (RO_2) (R7,8,10) (12,13,14). Radikale werden in der Troposphäre primär durch Photolyse der im Reaktionskomplex III aufgeführten Spurenstoffe in der Atmosphäre gebildet (R11-R17).

Die Rolle der Kohlenwasserstoffe im Reaktionsmechanismus der Oxidantienbildung wird in Reaktionskomplex IV deutlich: Durch deren Reaktion mit OH, O_3 sowie in geringerem Maße mit O-Atomen werden Kettenreaktionen und Reaktionszyklen initiiert, in deren Verlauf mehr Radikale entstehen als zum Kettenstart benötigt wurden. Diese oxidieren in Konkurrenz zu O_3 das NO (Reaktionskomplex III), infolgedessen eine Netto-Ozonbildung möglich wird. In Reaktionskomplex V sind Reaktionsbeispiele aufgeführt, die zur Bildung weiterer Photooxidantien führen.

Für die Radikalproduktion in der Anfangsphase der Oxidantienbildung sind die Alken-OH Reaktionen von wesentlicher Bedeutung, während die Alkan-Ozonreaktionen für weitere radikalbildende Prozesse im späteren Stadium der Oxidantienbildung an Einfluß gewinnen (13).

Der Abbau der C2-C8-Kw im Photo-smog erfolgt im wesentlichen durch ihre Reaktionen mit OH, wobei die Alken-Ozonreaktionen im gealterten Photo-smog für ihren

weiteren Abbau bedeutsam sind (14). Untersuchungen zum Aerosolbildungspotential der C2-C8-Kw zeigen, daß vorwiegend die zyklischen Alkene >C6 sowie stark verzweigte Alkanverbindungen >C6 zu Aerosolbildung beitragen können (15).

Diese heterogenen Prozesse spielen jedoch als wesentliche Senke der für Oxidantienbildung besonders relevanten und reaktiven C2-C4 Alkene wie auch die trockene Deposition eine untergeordnete Rolle (16). Die Depositionsgeschwindigkeit des Ethins- des reaktionsträgsten Kw bzgl. OH - erreicht hingegen die Beträge der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit (16,17) +).

Aufgrund der Bedeutung des OH-Radikals für den Kw-Abbau in der Troposphäre ist in Abb.2 von Pitts et al. (18) aufgestellte Reaktivitätsskala der Kw bzgl. des OH-Radikals dargestellt. Ergänzend hierzu sind in Abb.2 die troposphärische Verweilzeiten einzelner Kw-Komponenten eingetragen, die unter der Annahme einer OH-Konzentration von 10^{16} Molekülen/cm³ und einer Ozonkonzentration von 50 ppb berechnet wurden und als erste Näherungswerte anzusehen sind (16).

Der NO_x-Abbau in der verunreinigten Troposphäre unter Photosmogbedingungen erfolgt nach Ehhalt und Drummond (19) im wesentlichen durch die Reaktionen R18, R21 und R24 sowie in geringerem Maße durch trockene Deposition.

+)Die feuchte Deposition ist aufgrund des hohen Dampfdrucks und der schlechten Wasserlöslichkeit der C2-C8-Kw-Verbindungen als Senke dieser Komponenten in der Atmosphäre von geringer Bedeutung (16).

2.0 ZIELSETZUNG

Die simultanen Messungen der C2-C8-Kw-, der NO_x(NO+NO₂)- und der Ozonkonzentration sowie meteorologischer Parameter in der verunreinigten Troposphäre des Rhein-Ruhrbereiches verfolgten das Ziel, zunächst Kenntnisse über die räumliche Struktur der jeweiligen Konzentrationsfelder in Abhängigkeit von Tageszeit und meteorologischen Randbedingungen zu gewinnen.

Dies betrifft insbesondere die C2-C8-Kw-Konzentrationsverteilungen und die Zusammensetzung des atmosphärischen Kw-Spektrums, da hierüber in der unteren Troposphäre des Meßgebietes unzureichende Informationen vorliegen. Die erstmalige Konzentrationsmessung von 19 Kw-Komponenten sollte diese Kenntnislücke schließen.

Für die Modellrechnung sind diese Informationen über die Zusammensetzung und Verteilung der Kw in der Troposphäre von grundlegender Bedeutung, da die Kw im Untersuchungsgebiet sowohl eine komplexe Emissionsstruktur besitzen als auch die Oxidantienbildung in unterschiedlicher Weise beeinflussen.

Weitere Analysen der räumlichen Konzentrationsverteilungen sollten Aufschluß darüber bringen, inwieweit die in Kap.2 erläuterte Theorie über die Reaktionsabläufe auch in der verunreinigten Troposphäre unter 'Photosmog-Bedingungen' bestätigt werden kann. Außerdem sollte noch ermittelt werden, in welchem Zeitscale der Abbau der gemessenen Vorläuferkomponenten und die damit auftretende Bildung des 'anthropogenen' Ozons in der verunreinigten Troposphäre

erfolgt. In diesem Zusammenhang sollte versucht werden, aus dem Raum-Zeitverhalten der Vorläufer die OH-Radikalkonzentration abzuschätzen. Die OH-Radikale sind für den Ablauf des photochemischen Reaktionsmechanismus von wesentlicher Bedeutung. Die direkte Messung der OH-Radikale in der verunreinigten Troposphäre ist gegenwärtig noch mit großen Unsicherheiten behaftet, infolgedessen Informationen über die OH-Radikalkonzentrationen von großem Interesse sind.

In Ergänzung zur Modellrechnung sollten weitere Auswertungen der Meßergebnisse Hinweise für emissionsmindernde Maßnahmen bringen, die zur Reduzierung der Oxidantienbelastung im Rhein-Ruhrbereich führen können.

Weitergehende Auswertungen hatten das Ziel, die Abhängigkeit der Oxidantienbildung von den jeweiligen meteorologischen Randbedingungen in der verunreinigten Troposphäre zu untersuchen.

Da die Bildung des 'anthropogenen' Ozons ausschließlich über den Prozeß der NO₂-Photolyse erfolgt, wurde das Raum-Zeitverhalten der NO₂-Photolyse rate (j_{NO_2}) untersucht. Die Messungen sind für die Modellrechnung von besonderem Interesse, da in den meisten reaktionskinetischen Modellen j_{NO_2} in der unteren Troposphäre als höhenkonstant angenommen wird, was teilweise im Widerspruch zu den wenigen Messungen steht.

Schließlich verfolgten die statistischen Auswertungen der Messungen mit Hilfe der Methoden der Zeitreihenanalyse das Ziel, die Variationsstruktur der räumlichen Ozonverteilung

zu untersuchen, um Hinweise für die Skalierung von dreidimensionalen Ausbreitungsmodellen photochemischer Luftverunreinigungen zu erhalten. Dies betrifft insbesondere die horizontalen und vertikalen Gitterdistanzen eines solchen Modells.

In Ergänzung hierzu sollten weiterführende statistische Analysen der Messungen Informationen über den Längenscale liefern, in dem Transport- und Ausbreitungsvorgänge sowie Bildungs- und Abbauprozesse die Ozonvariation in der Mischungsschicht in der verunreinigten Troposphäre über dem Meßgebiet bestimmen.

3.0 CHARAKTERISIERUNG DES MESSGEBIETS

3.1 OROGRAPHIE UND KLIMA DES RHEIN-RUHRBEREICHES

Das Untersuchungsgebiet umfaßt die Landschaften der Niederrheinischen Bucht, das Niederrheinische Tiefland, die Westfälische Tieflandsbucht sowie die angrenzenden Mittelgebirge (Abb.3).

Der Rhein-Ruhrbereich wird im Süden durch die Eifel, das Siebengebirge sowie das Bergischen Land begrenzt. Die 200 bis 500 m hohen Mittelgebirge umfassen den inneren Teil der Niederrheinischen Bucht, in deren östlichen Teil Köln und im Süden Bonn liegt.

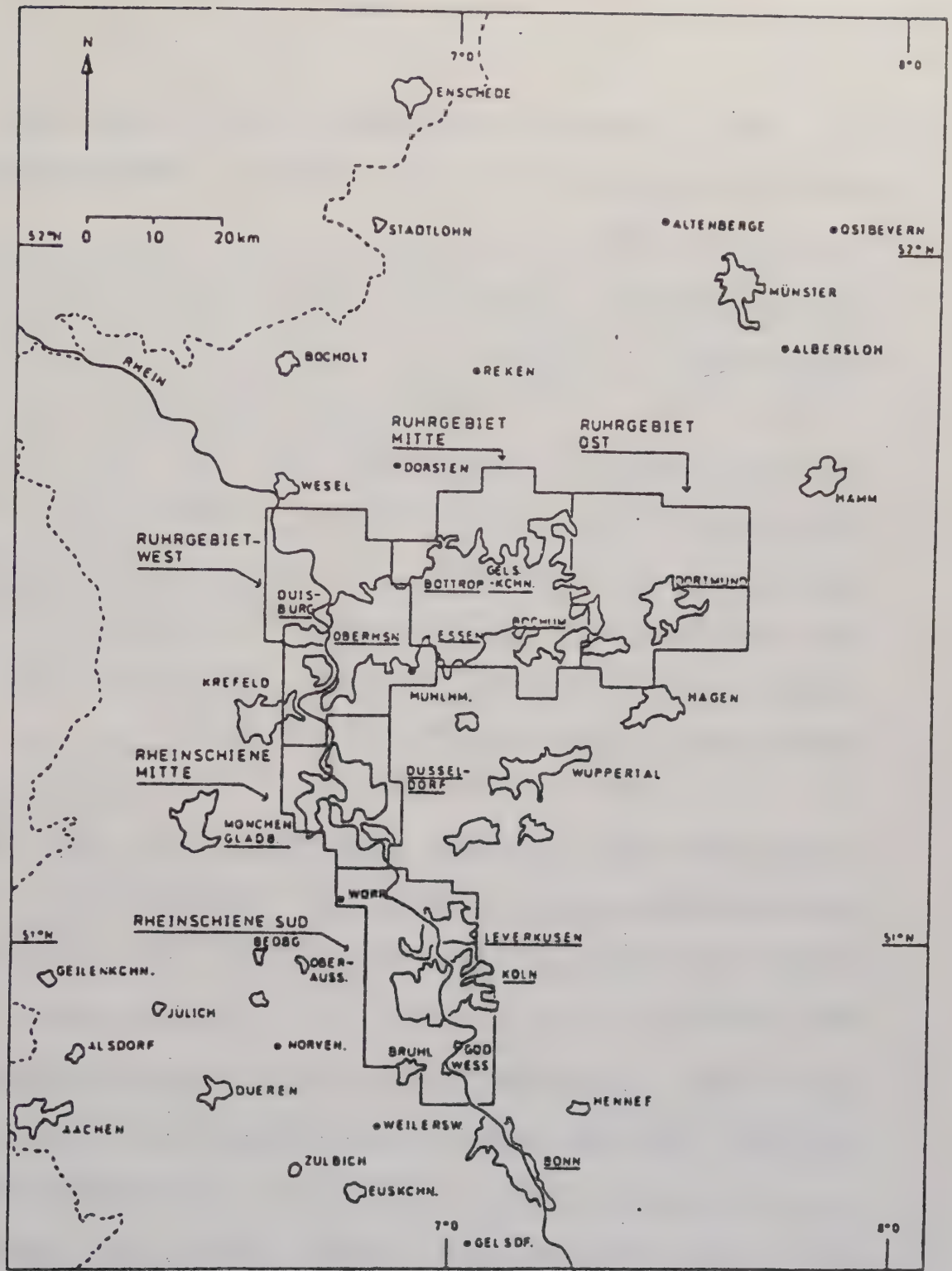
Nach Nordwesten hin öffnet sich die Niederrheinische Bucht und geht in das Niederrheinische Tiefland sowie -unterbrochen von den Ruhrhöhen- in die Westfälische Tieflandsbucht über.

Das hauptsächlich maritim beeinflusste Klima wird besonders in der Region Köln-Bonn durch die Gebirgsbuchtlage modifiziert. Dieses Gebiet stellt aufgrund seiner topographischen Eigenschaften einen eigenen Klimaraum dar (20). Dies äußert sich in gegenüber dem Umland höheren Temperaturen im Jahresmittel sowie geringeren Niederschlagssummen infolge der Leewirkung der umliegenden Mittelgebirge.

Schwachwindlagen und Inversionen treten in der Kölner Bucht mit überdurchschnittlicher Häufigkeit auf, wobei sich bei Schwachwindlagen lokale Windsysteme mit unterschiedlicher Ausprägung bilden können (20).

3.2 EMISSIONSITUATION IM MESSGEBIET

In Abb.3 sind die Anteile der wesentlichen Quellengruppen



	Industrie		Verkehr	
	Summe org. Verbindungen t/a	NO ₂ t/a	Summe org. Verbindungen t/a	NO ₂ t/a
Ruhrgebiet West	150 663	75 344	9 834	13 693
Ruhrgebiet Mitte	9 367	137 031	13 661	16 643
Ruhrgebiet Ost	4 368	81 138	10 159	11 822
Rheinschiene Mitte	2 780	24 326	6 370	8 565
Rheinschiene Süd	84 117	75 781	4 751	8 734

Abb.3 : Der Rhein-Ruhrbereich und Emissionssituation im Meßgebiet.

an den Vorläuferemissionen nach Angaben der Luftreinhaltepläne im Messgebiet zusammengestellt (20, 21, 22, 23, 24).

Die als Summe der organischen Verbindungen ausgewiesenen Kw-Emissionen bestehen aus einem Spektrum einzelner Kw-Komponenten. Sie gelangen aufgrund unvollständiger Verbrennung fossiler Energieträger z.B. in den Kfz-Abgasen sowie durch Emissionen bei Transport, Lagerung und weiterer Verarbeitung petrochemischer Produkte in die Atmosphäre. Neben verschiedenen Quellstärken unterscheiden sich die Kw-Emittenten besonders durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Emissionsspektren (25, 26, 27).

Die natürlichen Alken- sowie beispielsweise die Terpen-Emissionen können gegenüber den anthropogenen Kw-Emissionen im Rhein-Ruhrbereich im Zusammenhang mit der Oxidantienbildung im regionalen Maßstab vernachlässigt werden (28, 29) +).

Die als NO₂ ausgewiesenen Stickoxidemissionen bestehen zum Zeitpunkt ihrer Emission im wesentlichen aus NO, das erst in der Atmosphäre zu NO₂ und anderen Stickoxiden oxidiert wird. Nach Böttger und Ehhalt können die natürlichen Stickoxidemissionen im Vergleich zu den Emissionen der Ballungsraume vernachlässigt werden (30).

+) Regionaler Maßstab = bis ca. 150 km Leedistanz vom Ballungsraum

4.0 INSTRUMENTELLE REALISIERUNG

4.1 MESSMETHODEN

Die Messung der C2-C8-Kohlenwasserstoffe als wesentliche organische Vorläuferkomponenten im photochemischen Smog erfolgte durch ein Anreicherungsverfahren mit nachfolgender gaschromatographischer Analyse (31).

Zur Probenahme wird Außenluft über einen Aerosolfilter und ein Trockenmittel durch ein mit Trockeneis gekühltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Danach werden die Röhrchen gasdicht verschlossen und bis zur Analyse in Trockeneis gelagert. Auf diese Weise war die Lagerfähigkeit der Proben bis zu 8 Tagen ohne signifikante Substanzverluste gewährleistet.

Die Analyse erfolgte mit einer modifizierten, von Neuber et al. (31) entwickelten fest-gaschromatographischen Methode in Verbindung mit einem Flammenionisationsdetektor, wodurch der diskrete Nachweis von 19 Kohlenwasserstoffverbindungen möglich wurde. Abb.4 zeigt ein typisches Chromatogramm einer Außenluftprobe und enthält eine Liste der gemessenen Kw-Komponenten.

Zwei Chemilumineszenzverfahren wurden zur Messung der Stickoxide sowie zur Konzentrationsmessung des Ozons als Leitsubstanz für Photooxidantien eingesetzt (32).

Die Messungen der NO₂-Photolysefrequenzen erfolgte indirekt durch ein Radiometer, das die auf eine horizontale Einheitsfläche fallende Strahlungsflußdichte im Wellenlängenbereich von 330-440nm an der Ober- und Unter-

Probenahme 24.3.1979 Frankfurt/M.City-Randlage
 Probevolumen 400 Ncm³
 Sammelzeit 12:00 - 12:08 MEZ

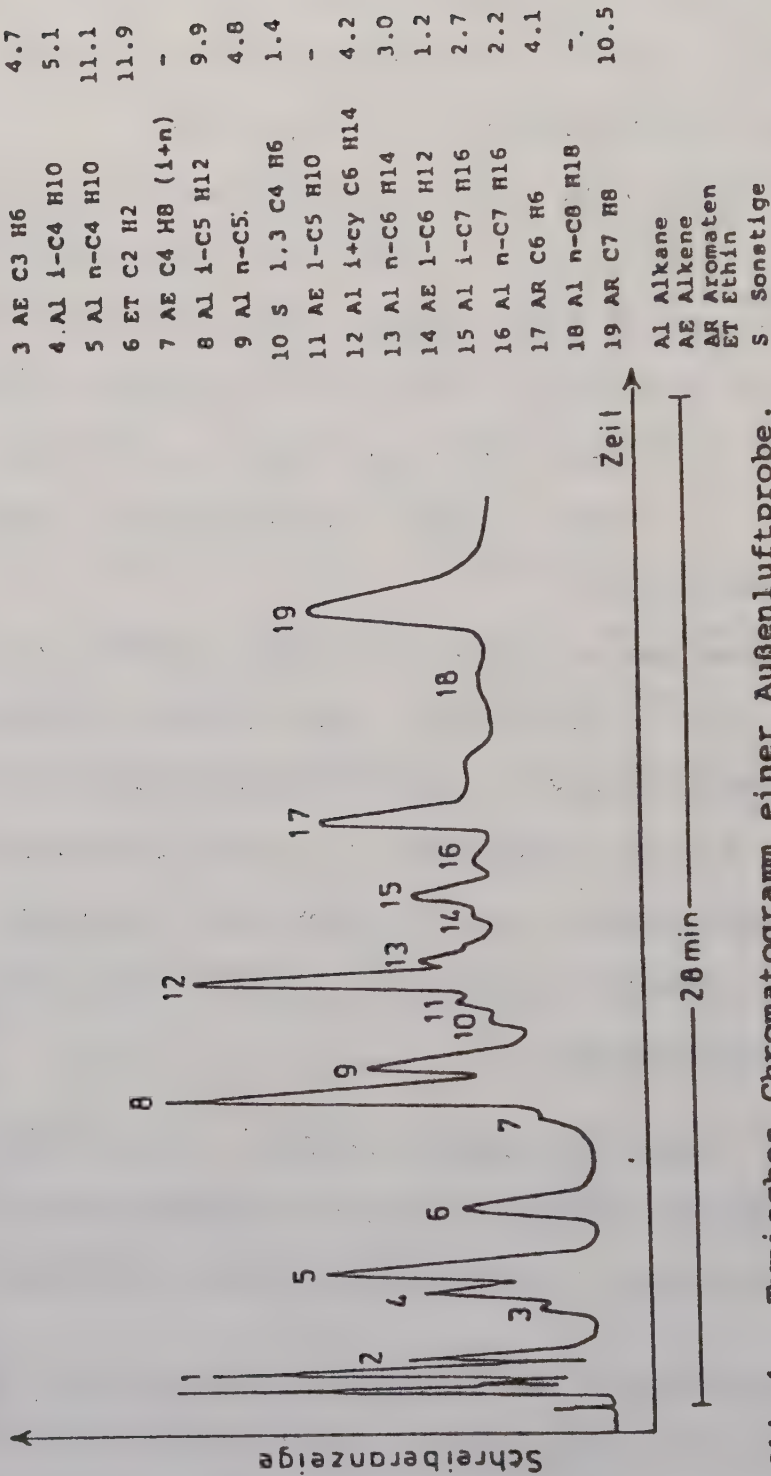


Abb.4 : Typisches Chromatogramm einer Außenluftprobe.

seite des Flugzeuges mißt. Die Kalibrierung des Gerätes mit einem NO₂-Aktinometer nach Zafonte et al. (33) ermöglichte erste Messungen der Vertikalverteilung der NO₂-Photolysefrequenzen. Die Abhängigkeit des Meßsignals vom Kosinus des Zenithwinkels wurde mit Hilfe einer Streuscheibe als Filtervorsatz eliminiert (siehe Kap. 7.10).

Zur Überprüfung der verwendeten Meßverfahren wurden Vergleichsmessungen durchgeführt (34).

In Tab.1 sind die im Flugzeug eingesetzten Meßverfahren, deren Kenngrößen, sowie weitere Informationen über die Meßanlage zusammengestellt.

Die Versorgung des Meßsystems mit Probeluft erfolgte durch einen Teflonschlauch, dessen Anfang sich außerhalb des Einflußbereiches der Propeller entweder an der Tragflügelvorderkante (CESSNA 207, einmotorig) oder 30 cm über der Oberseite des Flugzeuges befand (CESSNA 310, DO 27, zweimotorig).

Tabelle 1: Meßverfahren

Meßgröße	Meßprinzip	Nachweisgrenze	Rel./abs. Fehler (%)	Meßgerät	Bemerkungen
O ₃	Chemiluminescenz (O ₃ + C ₂ H ₄)	1 ppb	± 2%	Bendix 8002	Druckabh. des Meßsignals
NO _x , NO, NO ₂	Chemiluminescenz (NO ₂ - Converter) (NO + O ₃)	5 ppb	± 10 - 15%	ML 8440	"
C ₂ - C ₈ - KW	Anreicherungsverfahren (Adsorption an Al ₂ O ₃) Analyse: GC - FID	0.1 ppb (C ₃ H ₈)	± 8% >10ppb ± 15% 1-10 ppb ± 20-80% <1 ppb	TRACOR OC	Sammelvolumen: 600 - 3000 Hcm ³ Sammelzeit: 2-10 Minuten
Temperatur	Thermistor		± 0.15°C	VAISALA HM1 14A, HMP 14 A	
Relative Feuchte	Kapazitätsänderung (Polymerkondensator)		± 0.1% RH		
UV-Strahlungs- flußdichte	GeAs-Photodiode	1 µW/cm ²	± 7%	UV103 MACAM	UVA-Filter: 330-400 nm UVB-Filter: 290-330 nm

4.2 DATENERFASSUNG UND VERARBEITUNG

Die Registrierung der Meßsignale erfolgte durch zwei Vierkanalschreiber. Die Meßsignale wurden danach in 12-Sekunden Intervallen digitalisiert, auf Datenträger abgespeichert und mittels Eichfaktoren in die jeweiligen Meßgrößen umgerechnet. Die im Zeitintervall von 12 s zurückgelegte Flugstrecke beträgt bei einer mittleren Fluggeschwindigkeit von 200 km/h 0.67 km. Die Berechnung der Flughöhe erfolgte mit Hilfe der barometrischen Höhenformel.

Der Datenumfang beträgt ca 80 000 Einzeldaten. Zur weiteren Auswertung wurden die Bodenwerte der sich im Untersuchungsgebiet befindlichen Meßstationen der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen sowie des Amtes für Umweltschutz der Stadt Köln herangezogen.

Zusätzliche meteorologische Daten wurden vom Deutschen Wetterdienst aus seinem synoptischen und klimatologischen Meßnetz zur Verfügung gestellt (35).

Die Vertikalverteilung des Windvektors wurde während einiger Meßkampagnen durch Pilotballonaufstiege ermittelt sowie den Radiosondenmessungen des Deutschen Wetterdienstes in Essen entnommen.

Tab.2 enthält eine Zusammenfassung des bei den Meßflügen gewonnen Datenmaterials.

Datum	KW	O ₃	NO _x	NO	NO ₂	T	P	RH	UVA	UVB	t _g	t _e (NEZ)	BEH
07.0.1979	+	+				+	+				11:15-12:30		K/D
31.0.1979	+	+	+	+	+						11:59-13:33		K/D, U, VS, VP
13.5.1980	+	+	+	+	+		+				13:40-16:65		K/D, H, VS, VP
13.5.1980	+	+	+	+	+		+				17:20-19:25		K/D, H, VS
14.5.1980	+	+	+	+	+		+				11:15-13:53		K/D, H, VS
14.5.1980	+	+	+	+	+		+				16:30-17:42		R, H, VS
29.7.1980			+	+	+						15:43-17:37		U, K/D
31.7.1980			+	+	+		+				08:30-11:40		K/D, H, VP
31.7.1980	+		+	+	+		+				14:51-18:15		K/D, H, VP
19.8.1980							+	+		+	14:52-15:45		VP
26.8.1980			+	+	+		+				15:09-15:45		U/VP
26.8.1980			+	+	+		+				15:52-16:26		K/D, H
27.8.1980	+		+	+	+		+				08:45-09:13		K/D, VP
27.8.1980	+		+	+	+		+				13:20-15:55		R, H, VP, VS
29.8.1980			+	+	+		+				10:13-11:17		U
01.8.1981			+	+	+						09:58-11:00		U
20.5.1981	+		+	+	+		+	+		+	07:50-09:56		R, H, VP
20.5.1981	+		+	+	+		+	+			13:09-15:09		R, H, VP, VS
20.5.1981			+	+	+		+			+	18:15-19:21		R, VP
03.8.1981			+	+	+		+	+		+	17:08-18:38		K/D, H, VP
04.8.1981	+		+	+	+		+	+		+	08:31-10:07		K/D, H, VP
04.8.1981	+		+	+	+		+	+		+	14:31-16:51		K/D, H, VP, VS
05.8.1981	+		+	+	+		+	+		+	08:16-09:56		K/D, H, VP
05.8.1981	+		+	+	+		+	+		+	14:52-18:15		K/D, R, H, VS, VI
06.8.1981	+		+	+	+		+	+		+	08:05-10:00		K/D, R, VP
06.8.1981	+		+	+	+		+	+			14:40-17:12		K/D, R, H
07.8.1981			+	+	+		+	+		+	08:10-10:00		R, VP
07.8.1981			+	+	+		+	+			12:25-15:59		U
16.9.1981	+				+						18:00-20:20		K/D, VP

H = Horizontales Flugraster
 K/D = Meßflüge im Großraum Köln/Ronn
 R = Meßflüge im Bereich des Ruhrgebietes
 VP = Vertikalprofile
 U = Überführungsflüge
 VS = Vertikalschnitte
 t_g = Anfang der Messung
 t_e = Ende der Messung

Tabelle 2: Übersicht über das bei den
 Meßflügen gewonnene Datenmaterial

1
 2
 1-

5.0 MESSTRATEGIE UND DURCHFÜHRUNG DER FLUGZEUGMESSUNGEN

Um die in Kap.1.1 und 1.2 erläuterten Zielsetzungen zu erreichen, wurde eine dem Phänomen des 'photochemischen Smogs' angepaßte Meßstrategie entwickelt.

Hierzu sollten zunächst Messungen während typischer Oxidantienepisoden zu Tageszeiten zwischen 6 und 9 Uhr über den wesentlichen Vorläuferquellgebieten durchgeführt werden, um möglichst repräsentative Informationen über die Konzentrationsverteilung und die Zusammensetzung der Vorläufer in der morgendlichen Mischungsschicht (MS) zu erhalten, die im weiteren Tagesverlauf für die Oxidantienbildung zur Verfügung stehen +).

Verschiedene Messungen der Ozonverteilung an Stationen im Untersuchungsgebiet zeigten bereits, daß maximale Konzentrationen im Verlauf von Oxidantienepisoden in der nachmittäglichen MS in einer Entfernung von 100 km im Lee des Köln-Bonner Raumes auftreten können (36). Im Hinblick darauf wurde ein horizontales Flugraster für die Messungen in der nachmittäglichen MS entwickelt, dessen Traversen in unterschiedlicher Entfernung bis zu 150 km im Lee der jeweiligen Ballungsräume möglichst orthogonal zur Hauptwindrich-

+)Die vertikale Ausbreitung von Luftverunreinigungen wird besonders bei Hochdruckwetterlagen durch eine oder mehrere Sperrschichten in der unteren Troposphäre begrenzt. Ihre Lage ist durch eine Temperaturinversion und durch einen deutlichen Rückgang der relativen Feuchte oberhalb der Temperaturinversion gekennzeichnet. Die Schicht von der Erdoberfläche bis zu einer Temperaturinversion wird als Mischungsschicht definiert (siehe auch Kap.7.2.3).

tung verliefen. Durch diese Meßweise sollte versucht werden, die Zeitskala der Oxidantienbildung sowie das Raum-Zeitverhalten der Vorläuferkomponenten während ihrer Transmission in der verunreinigten Troposphäre zu erfassen. In Ergänzung hierzu sollte im Verlauf der Meßflüge versucht werden, durch die Messung der Vertikalverteilungen der meteorologischen Parameter und der jeweiligen Spurengase Informationen über den Einfluss der meteorologischen Randbedingungen auf die räumlichen Konzentrationsverteilungen der Vorläufer und des Ozons sowie auf die Oxidantienbildung zu gewinnen.

Da Ozon als Leitsubstanz für die Photooxidantien gemessen wird, sind die Vertikalsondierungen in Verbindung mit obligatorischen Luvmessungen notwendig, um auf diese Weise den Anteil des natürlichen und des advehierten überregionalen Ozons von dem aus lokal/regionaler Produktion stammenden Anteil trennen zu können.

6.0 RANDBEDINGUNGEN UND PROBLEMATIK DER MESSFLÜGE

In Zusammenarbeit mit der Deutschen Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DFVLR) wurden zu den Meßflügen einmotorige und zweimotorige Flugzeuge eingesetzt (Cessna 207, Cessna 310, DO 27).

Die Dauer eines Meßflugs betrug je nach Zielsetzung 1.5 bis 3 Stunden, wobei Flugstrecken von 300 bis 700 km bei durchschnittlichen Fluggeschwindigkeiten von 200 km/h zurückgelegt wurden.

Die Maximalhöhen der Vertikalsondierungen betrugen in der Regel 1.5 bis 3 km ü. Gnd., in einem Falle 6 km. Die Mindestflughöhen sind über unbebautem Gelände mit 150m ü. Gnd. und über Großstädten aufgrund einer Ausnahmegenehmigung mit 300m ü. Gnd. vom Gesetzgeber vorgeschrieben.

Die Durchführung der in Kap.5 erläuterten Meßstrategie erwies sich aufgrund der zahlreichen Flugbeschränkungsgebiete im Rhein-Ruhr Bereich, in die nur mit Genehmigung der Flugsicherungsbehörden eingeflogen werden darf, als problematisch. In mehreren Fällen mußten Wartezeiten oder eine Änderung des Flugplans in Kauf genommen werden.

Darüberhinaus erwies sich das Auffinden der Ozonmaxima über den jeweiligen Leebereichen aufgrund der meist vorherrschenden Schwachwindlagen als schwierig. Eine Änderung des Flugplans aufgrund der aktuellen Meßergebnisse während der unter Sichtflugbedingungen durchgeführten Flüge war daher des öfteren notwendig und stellte an den Piloten wegen der meist schlechten Sichtverhältnisse erhöhte Ansprüche.

7.0 MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die folgende Diskussion der gemessenen räumlichen Konzentrationsfelder der verschiedenen Spurengase und der meteorologischen Parameter setzt voraus, daß sich die betreffenden Konzentrationsfelder von Beginn bis zum Ende der Messung nicht wesentlich ändern. Diese Stationaritätsbedingung ist näherungsweise im Zeitraum ca. einer Stunde erfüllt, worauf Wiederholungsmessungen der jeweiligen Horizontalverteilungen über derselben Flugstrecke und Höhe nach 1h sowie Vertikalprofile mit ähnlichen Raumkoordinaten der Meßstrecken innerhalb eines Zeitintervalles von 0.5h hinweisen (vgl. z.B. in Abb.19 die jeweiligen NO_x-, O₃- und θ-Vertikalprofile vom 6.8.81 d,e). Die gemessenen räumlichen Verteilungen können daher als weitgehend repräsentativ für die tatsächliche Verteilung der Spurengase und der meteorologischen Parameter angesehen werden +).

7.1 HORIZONTALVERTEILUNGEN

7.1.1 KW-HORIZONTALVERTEILUNGEN

Die Kohlenwasserstoffkonzentration und die Zusammensetzung des Kw-Spektrums in der urbanen Atmosphäre wird von der Kw-Emissionscharakteristik d.h. Zusammensetzung und Stärke der Emission sowie Art und Verteilung der Emittenten, dem physikalisch-chemischen Verhalten der Kw in der Atmosphäre und den von meteorologischen Variablen abhängigen Transport-, Mischungs- und Verdünnungsvorgängen bestimmt.

+)Konzentrationseinheiten:

1 ppb = 10^{-9} Volumenanteile

1 ppbC = 1 ppb x Anzahl der C-Atome eines Kohlenwasserstoffes

In Abb.5 ist eine typische Kw-Konzentrationsverteilung in 300 m ü. Gnd. im Luv und Lee des Köln-Bonner Raumes in der nachmittäglichen Mischungsschicht (MS) bei westlichen bis südwestlichen Windrichtungen dargestellt. Die Messung erfolgte während einer mäßig ausgeprägten Oxidantienepisode.

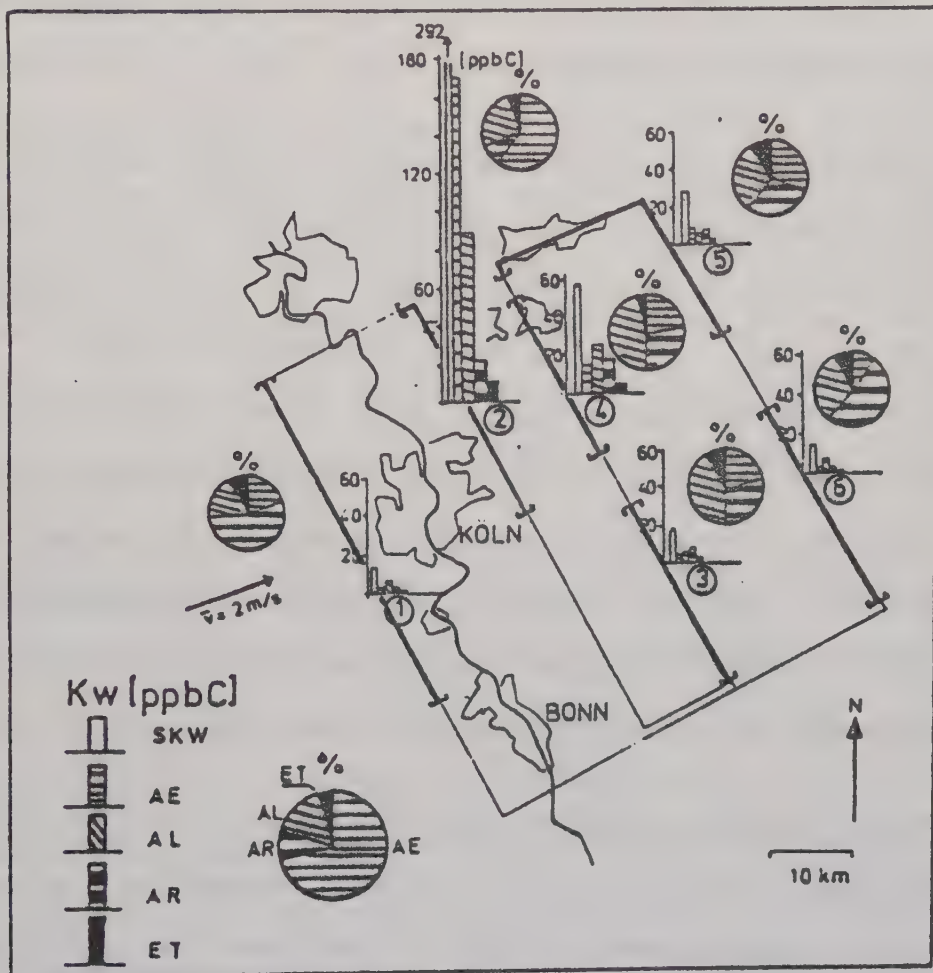


Abb.5 : Horizontale Verteilung der Kohlenwasserstoffkonzentration während einer mäßig ausgeprägten Oxidantienepisode über dem Köln-Bonner Raum, bei westlichen bis südwestlichen Windrichtungen, Konzentrationsangaben: Mittelwerte über die Meßstrecke [---], ① Kw-Probennummer ([O₃] max = 120 ppb am 31. 7. 80).
(SKW = $\sum C_2 - C_8$, AE = Alkene, AL = Alkane, Ar = Aromaten, ET = Ethin).

Die Konzentrationen der einzelnen Kw-Komponenten wurde zu Summenkonzentrationen der jeweiligen Fraktionen zusammengefaßt und in die während der Probenahme zurückgelegte

Meßstrecke eingetragen. Ergänzend hierzu ist der prozentuale Anteil der Kw-Fraktionen an der C2-C8-Summenkonzentration dargestellt.

Das horizontale Kw-Konzentrationsfeld weist ausgeprägte Gradienten sowie je nach Lage der Meßstrecken im Luv oder Lee der Quellgebiete Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Kw-Spektren auf.

Die Meßstrecke 2 verlief vorwiegend im Lee petrochemischer Industrieanlagen im Raum Leverkusen/Köln. Das Kw-Spektrum unterscheidet sich von den Proben 3 und 6 insbesondere durch die um zwei Größenordnungen höhere Kw-Summenkonzentration sowie durch einen deutlich höheren Anteil der im Hinblick auf die Oxidantienbildung besonders relevanten Alkenfraktion an der Kw-Summenkonzentration. Im Nahbereich der Quellgebiete ist dies ein Indikator für den Einfluß unterschiedlicher Emittentengruppen auf die Zusammensetzung des atmosphärischen Kw-Spektrums.

Eine quantitative Abschätzung des Anteils einzelner Quellengruppen an der Kw-Belastung der Atmosphäre aus der gemessenen Zusammensetzung des Kw-Spektrums ist unter folgenden Voraussetzungen möglich ('fingerprint - Methode' (37)):

- a) Die Zusammensetzung der Kw-Emissionen wesentlicher Quellengruppen sind bekannt.
- b) Die Transportzeiten eines mit frischen Emissionen belasteten Luftpaketes sind klein gegenüber typischen Reaktionszeiten in der Atmosphäre.

Aufgrund der lufthygienischen Bedeutung des Kfz-Verkehrs ist das für diese Quellengruppe charakteristische Emissionsspektrum durch direkte Emissionsmessungen als auch durch

verkehrsnahe Messungen bekannt (27). Insbesondere zeigen eine Reihe von Kw-Messungen, daß Ethin (C_2H_2) als Leitkomponente für Kfz-Abgase angesehen werden kann und sich aufgrund seiner geringen Reaktivität bzgl. des OH-Radikals als inerte Tracerkomponente anbietet (27,38).

Die Industrieemissionen organischer Verbindungen im Raum Köln-Leverkusen sind im Vergleich zu den entsprechenden Kfz-Emissionen nahezu um den Faktor 20 höher (siehe Abb.1: Emissionen im Erhebungsgebiet Rheinschiene Süd). Die Zusammensetzung der C_2 - C_8 -Kw-Emissionen können aufgrund von Bodenmessungen der C_2 - C_8 -Kw-Konzentrationen in der Nähe der wesentlichen Emittenten in dem Gebiet abgeschätzt werden, so daß Voraussetzung a) als erfüllt angesehen werden kann (26).

Die Probenahme der Probe 2 erfolgte vorwiegend in gut ausgeprägten Abluftfahnen der sich im Raum Wesseling-Godorf befindlichen petrochemischen Industrie, so daß auch die Voraussetzung b) als erfüllt anzusehen ist.

Der Vergleich der Alken-/Ethinkonzentrationsverhältnisse $q=150$ in Probe 2 mit den entsprechenden Verhältnissen im Kfz-Verkehr $q=0.5-3.0$ zeigt, daß der auf die Kfz-Emissionen zurückzuführende Anteil an der Alkenkonzentration in dem durchflogenen Luftpaket maximal 5 % beträgt, während andere Quellengruppen zu 95% zur Alkenbelastung beitragen, wobei insbesondere die petrochemische Industrie als Hauptemittent der Alkene in Frage kommt +). Dies bestätigen Bodenmessungen von Dulson und Wiese in unmittelbarer Nähe der Indu-

+)Die Alkenemissionen durch Hausbrand sind gegenüber den Emissionen der Quellengruppen Industrie und Verkehr außerhalb der Heizperiode vernachlässigbar (20).

strianlagen (26).

Die Zusammensetzung des Kw-Spektrums in Probe 1 im Luv des Köln-Bonner Raumes entspricht der Zusammensetzung des Kfz-Emissionsspektrums, was auf den Einfluss dieser Quellengruppe auf die überregionale Kw-Belastung hindeutet.

Im Lee der Meßstrecke² verschiebt sich in den Proben 4 und 5 der Anteil der reaktiven Alkenfraktion zugunsten der weniger reaktiven Alkan- und Aromatenfraktion.

Typische Beispiele für Kw-Horizontalverteilungen während einer ausgeprägten Oxidantienepisode im Köln-Bonner Raum bei nordöstlichen Windrichtungen in 300 m ü. Gnd. sind in Abb.6 und Abb.7 dargestellt.

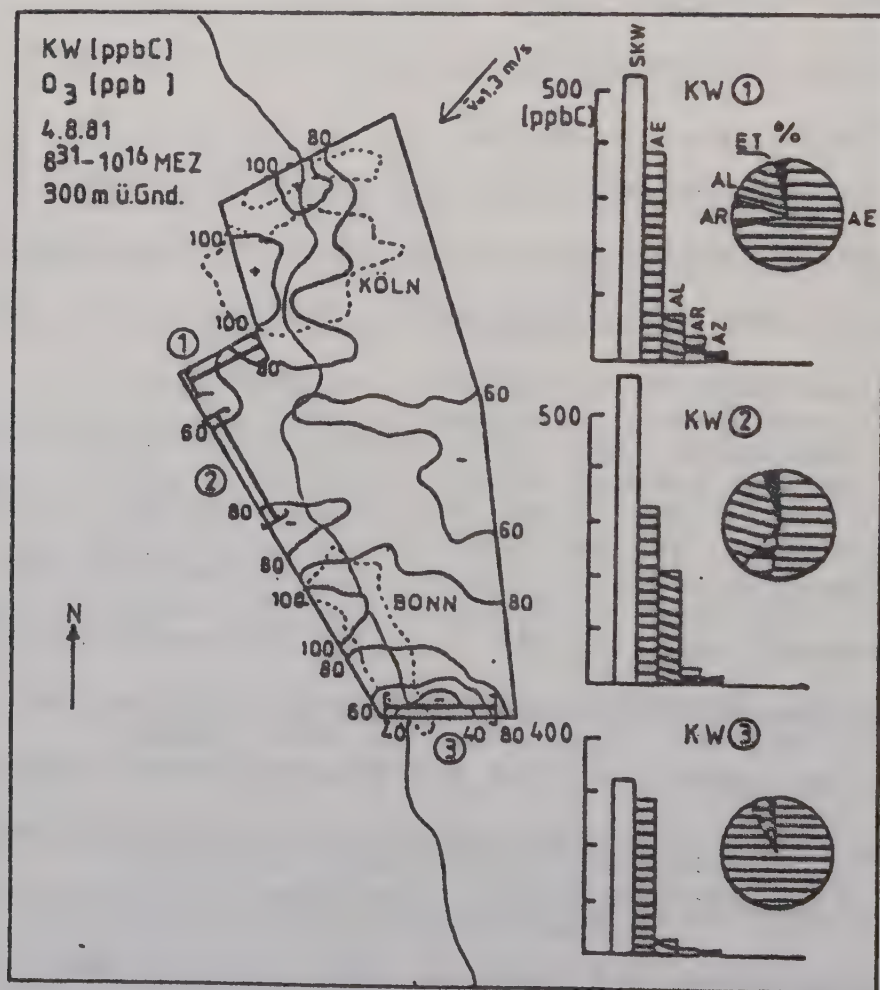


Abb.6 : Morgendliche Horizontalverteilung der Kw- und Ozonkonzentration über dem Köln-Bonner Raum bei nördlichen bis östlichen Windrichtungen am 4.8.81 (SKW = $\sum C_2 - C_8$, AE = Alkene, Al = Alkane, Ar = Aromaten, ET = Ethin).

In allen Proben der morgendlichen Kw-Verteilung beträgt der Anteil der Alkenfraktion an der Kw-Summenkonzentration im Lee der wesentlichen Vorläuferquellen über 60% (Abb.6). Der maximale Alkenanteil in Probe 3 von 87% im Lee des Bonner Stadtgebietes dürfte nur zu einem geringen Teil auf die überwiegend durch den Kfz-Verkehr bestimmten Emissionen zurückzuführen sein.

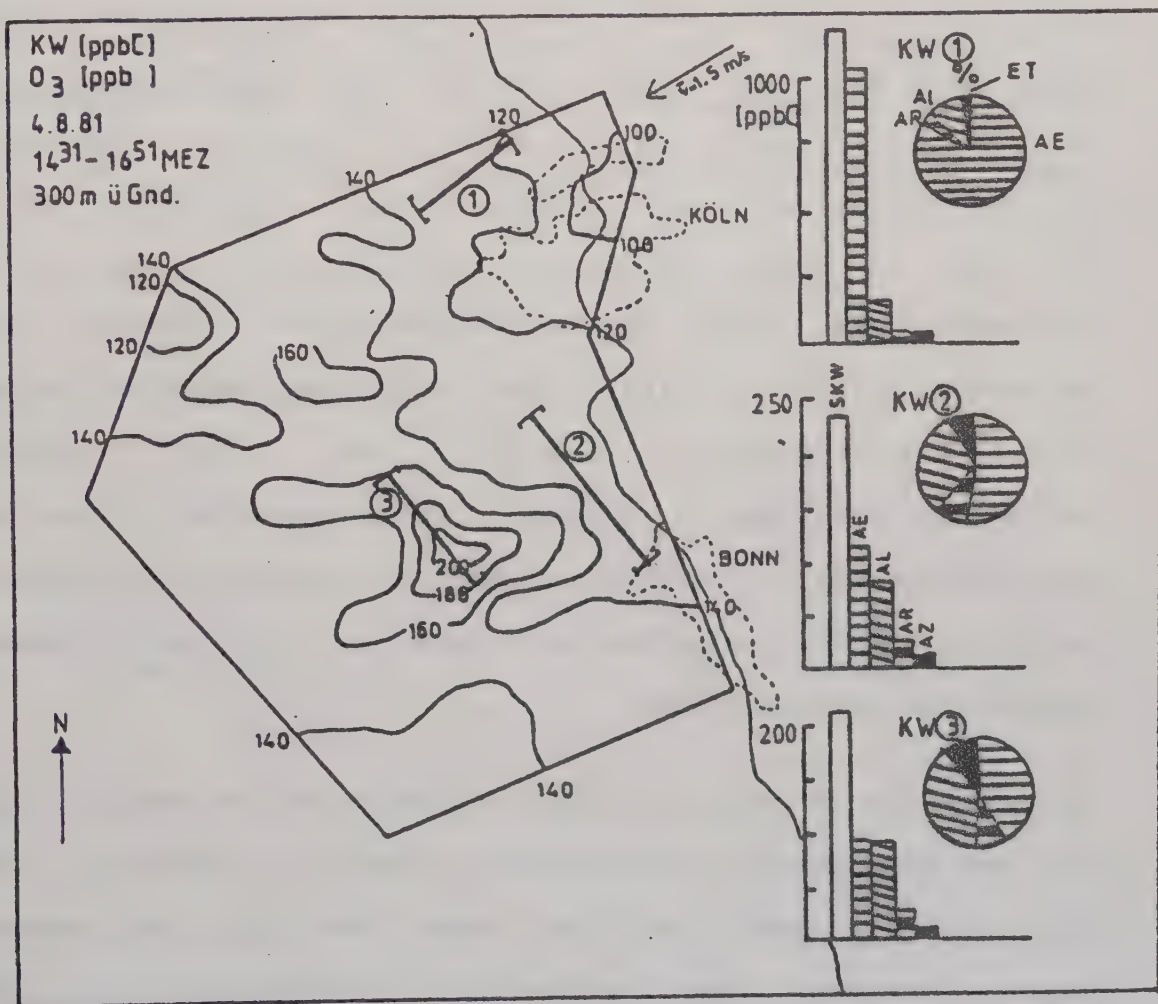


Abb.7 : Nachmittägliche Horizontalverteilung der Ozon- und Kw-Konzentration über dem Köln-Bonner Raum während einer ausgeprägten Oxidantienperiode bei östlichen Windrichtungen am 4.8. 81 ([O₃]max= 201 ppb). (SKw, AE, AL, AR, ET wie in Abb. 6)

Vielmehr deuten Trajektorienanalysen darauf hin, daß der hohe Alkenanteil in dieser Probe mehr auf eine Alkenadvek-

tion während der Nacht aus dem Gebiet starker Alkenemittenten südlich von Köln beruht +).

Die am Nachmittag gemessenen Proben im Nahbereiche der wesentlichen Emittenten in 300 m ü. Gnd. unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung kaum von den morgendlichen Proben (vgl. Proben 1 und 2 in Abb.6 mit Proben 1 und 2 in Abb.7).

Im Bereich des Ozonmaximums in größerer Distanz zu den Vorläuferquellen ist der prozentuale Alkenanteil an der C2-C8-Summenkonzentration gegenüber den quellennahen Messungen um 20-50% geringer (vgl. in Abb.7: Probe 1 und 2 mit 3).

Die bedeutende Rolle der petrochemischen Industrie als Hauptemittent der für die Oxidantienbildung besonders relevanten Alkenfraktion wird für das Gebiet Leverkusen/Köln/Bonn aufgrund der gegenüber dem im Kfz-Verkehr stark erhöhten Alken-/Ethenkonzentrationsverhältnisse in den betreffenden Proben im Nahbereich dieser Emittenten unterstrichen.

In der in Abb.8 dargestellten Kw-Horizontalverteilung im Lee des Ruhrgebietes am Nachmittag des 27.8.1980 zeigt sich wie bereits in Abb.7 und 5 der Trend, daß sich die prozentualen Anteile der einzelnen Kw-Fraktionen an der Kw-Summenkonzentration mit zunehmender Entfernung zum Ballungsraum zugunsten der weniger reaktiven Komponenten hin verschieben.

Die als Ursache für dieses Verhalten in Frage kommenden

+)Trajektorienanalysen erlauben näherungsweise die Berechnung des Transportweges eines Luftpaketes (siehe Kap.7.3)

Einflüsse unterschiedlicher Quellenverteilung und Reaktivität äußern sich nicht nur durch die Unterschiede in der fraktionellen, prozentualen Zusammensetzung des atmosphärischen Kw-Spektrums, sondern auch in Form von unterschiedlich ausgeprägten Gradienten im horizontalen Konzentrationsfeld. Dies geht unmittelbar aus dem Vergleich der Gradienten der reaktiven Alkenfraktion (überwiegend starke Punktquellen) und der inerten Kfz-spezifischen Tracerkomponente Ethin (Flächenquelle) hervor, deren horizontale Verteilung sich gegenüber der Alkenverteilung durch eine größere Homogenität auszeichnet (siehe Abb.5-8).

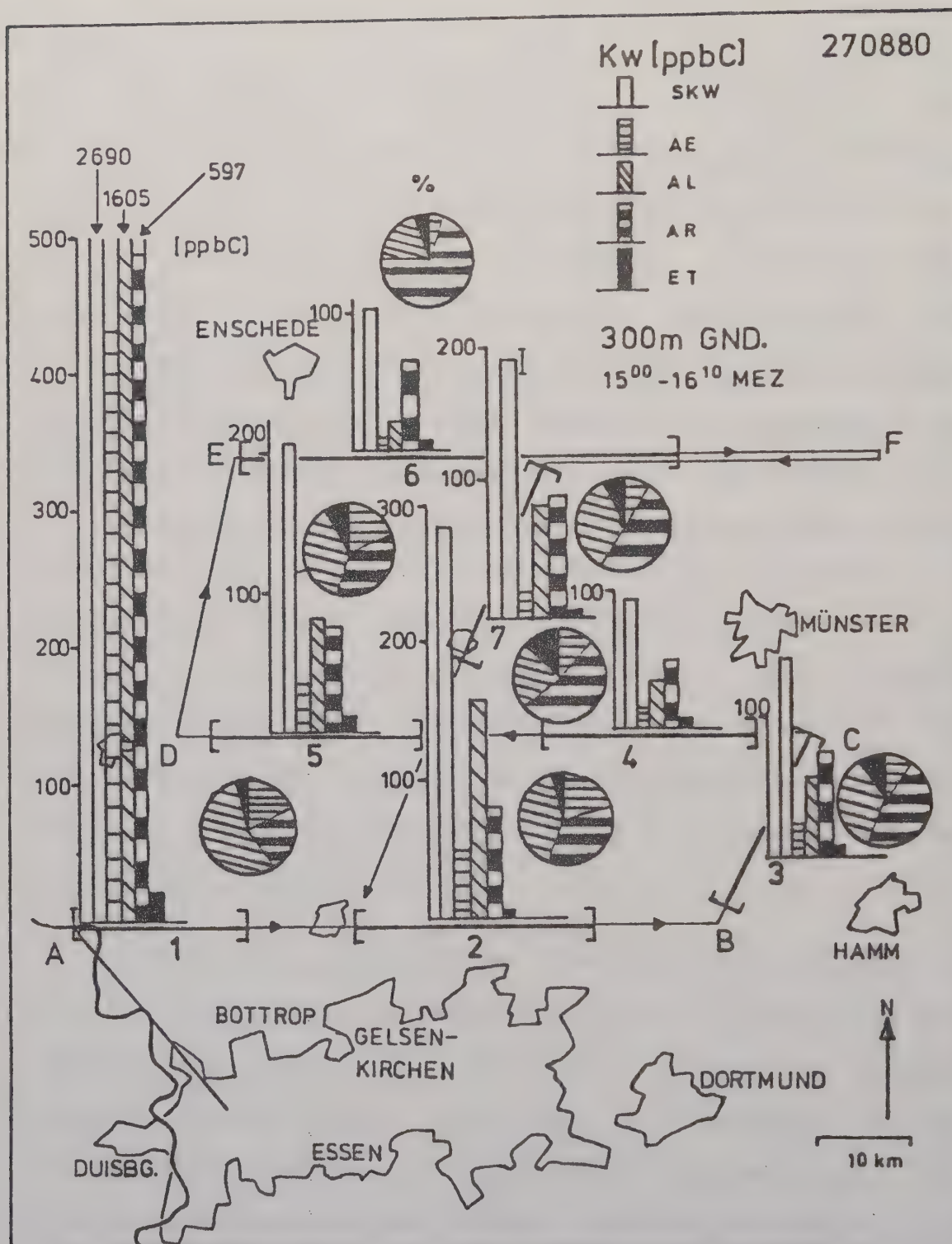


Abb. 8 : Nachmittägliche Horizontalverteilung der Kw-Konzentration im Lee des Ruhrgebietes am 27.8.80 während einer mäßig ausgeprägten Oxidantienepisode ($[O_3]_{\max} = 140$ ppb) bei südlichen Windrichtungen.
(SKw, AE, AL, AR, ET wie in Abb. 6)

7.1.2 HORIZONTALE KONZENTRATIONSVERTEILUNG DER STICKOXIDE UND DES OZONS

Die in Abb.6-9 dargestellten morgendlichen und nachmittäglichen Horizontalverteilungen der NO_x- und Ozonkonzentration in 300m ü. Gnd. am 4.8.1981 wurden während einer typischen Oxidantienepisode im Köln-Bonner Raum bei nordöstlichen Windrichtungen gemessen.

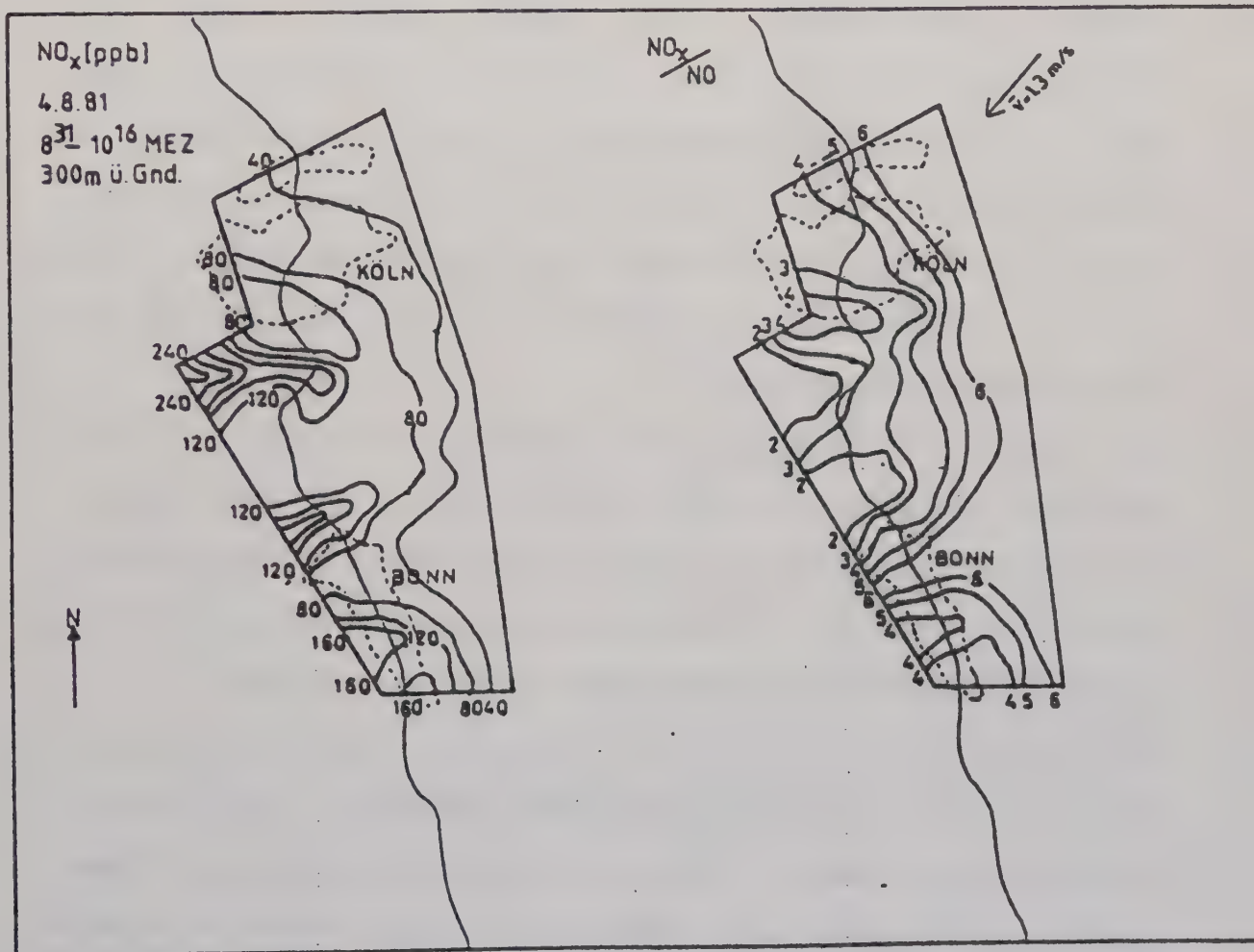


Abb.9 : Morgendliche Horizontalverteilung der NO_x-Konzentration sowie der [NO_x]/[NO]-Verhältnisse über dem Köln -Bonner Raum am 4.8.81 ([NO_x] = [NO] + [NO₂]).

Die Ausbreitungsbedingungen an diesem Tag sind in Kap.7.2.3

in Abb.18 und 19 durch die Vertikalprofile der potentiellen Temperatur als Maß für die Stabilität der atmosphärischen Schichtung sowie durch einen Ventilationsfaktor charakterisiert.

Die morgendliche Messung erfolgte unterhalb einer bodennahen Inversion in 300 m.ü Gnd. bei geringen Windgeschwindigkeiten (Abb.6 und 9).

Das Ozon- und insbesondere das NO_x-Konzentrationsfeld ist stark strukturiert und besitzt im Bereich der Vorläuferquellgebiete einen ausgeprägten Gradienten (vgl. Abb.9 mit Abb.6). Die Ozonminima treten im wesentlichen im Bereich maximaler NO_x und Kw-Konzentrationen sowie minimaler [NO_x] / [NO]-Verhältnisse auf ($[NO_x] = [NO] + [NO_2]$). Dies ist insbesondere auf die Reaktion des Ozons mit NO und reaktiven Kw zurückzuführen.

Geringe [NO_x] / [NO] Verhältnisse bedeuten, daß auch die [NO₂] / [NO] Verhältnisse klein sind. In Verbindung mit einer geringen NO₂-Photolyse rate in der morgendlichen Mischungsschicht muß sich nach Gl.1 das photostationäre Gleichgewicht in einem Luftpaket zu ungunsten des Ozons verschieben.

Die am Nachmittag des 4.8.1981 gemessene Horizontalverteilung der NO_x- und Ozonkonzentration weisen im Gegensatz zur morgendlichen Messung über den Vorläuferquellgebieten homogenere Strukturen auf (Abb.7 u. 10). Das Ozonmaximum tritt in einer Entfernung von 40-50 km im Lee des Kölner Raumes auf. Nach einer Trajektorienanalyse befand sich das Luftpaket, in dem das Ozonmaximum gemessen wurde, ca. 6h zuvor über dem Raum Wesseling-Gödorf ca. 10km südlich von Köln, in dem sich größere Industrieanlagen der petrochemischen Industrie befinden.

Das NO_x bestand am Nachmittag des 4.8.1981 im Lee des Köln-Bonner Raumes überwiegend aus NO₂, was auf die während der Transmission des NO wirksam werdenden NO-oxidierenden Prozesse zurückzuführen ist (Abb.10).

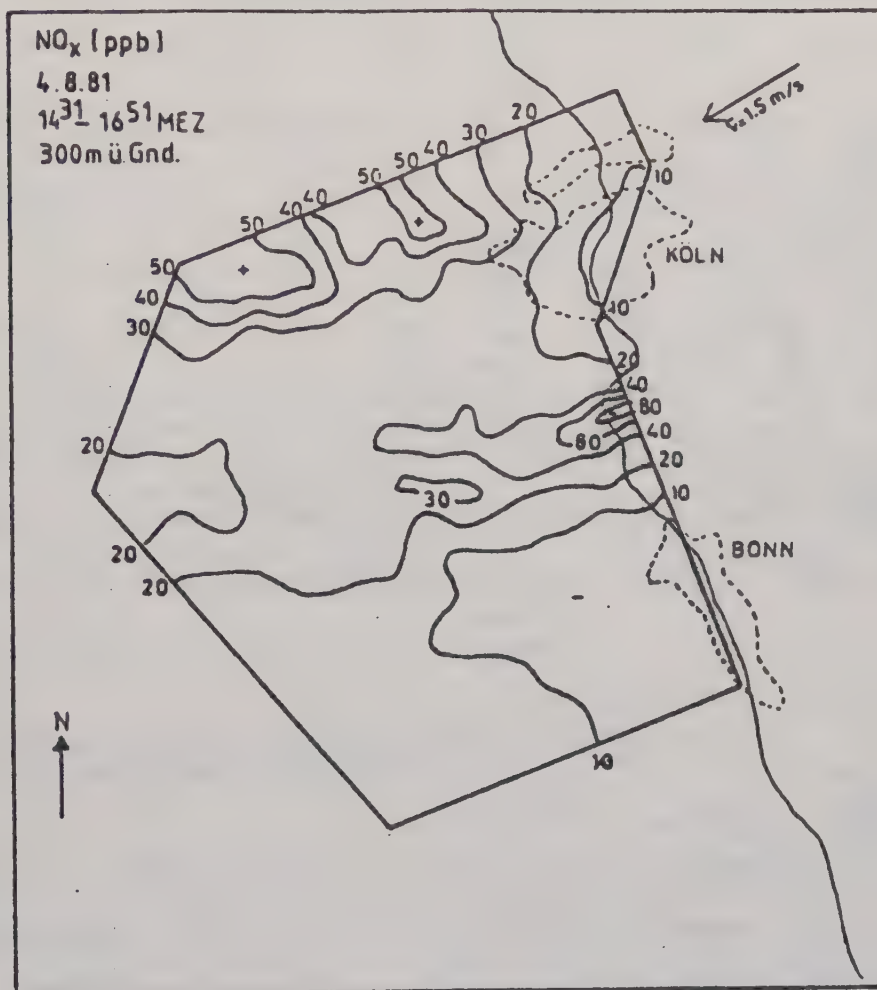


Abb.10 : Nachmittägliche Horizontalverteilung der NO_x-Konzentration am 4.8.81.

Der Einfluß der starken NO_x-Emittenten zwischen Köln und Bonn sowie der nordwestlich von Köln gelegenen Braunkohlekraftwerke auf das horizontale NO_x-Konzentrationsfeld geht aus der Lage der NO_x-Maxima deutlich hervor.

Die in Abb.11 dargestellten nachmittäglichen Horizontalverteilungen der NO_x- und der Ozonkonzentration sowie der

NO_x/NO-Konzentrationsverhältnisse im Lee des Ruhrgebietes während einer mäßig ausgeprägten Oxidantienepisode zeigen ähnliche charakteristische Strukturen.

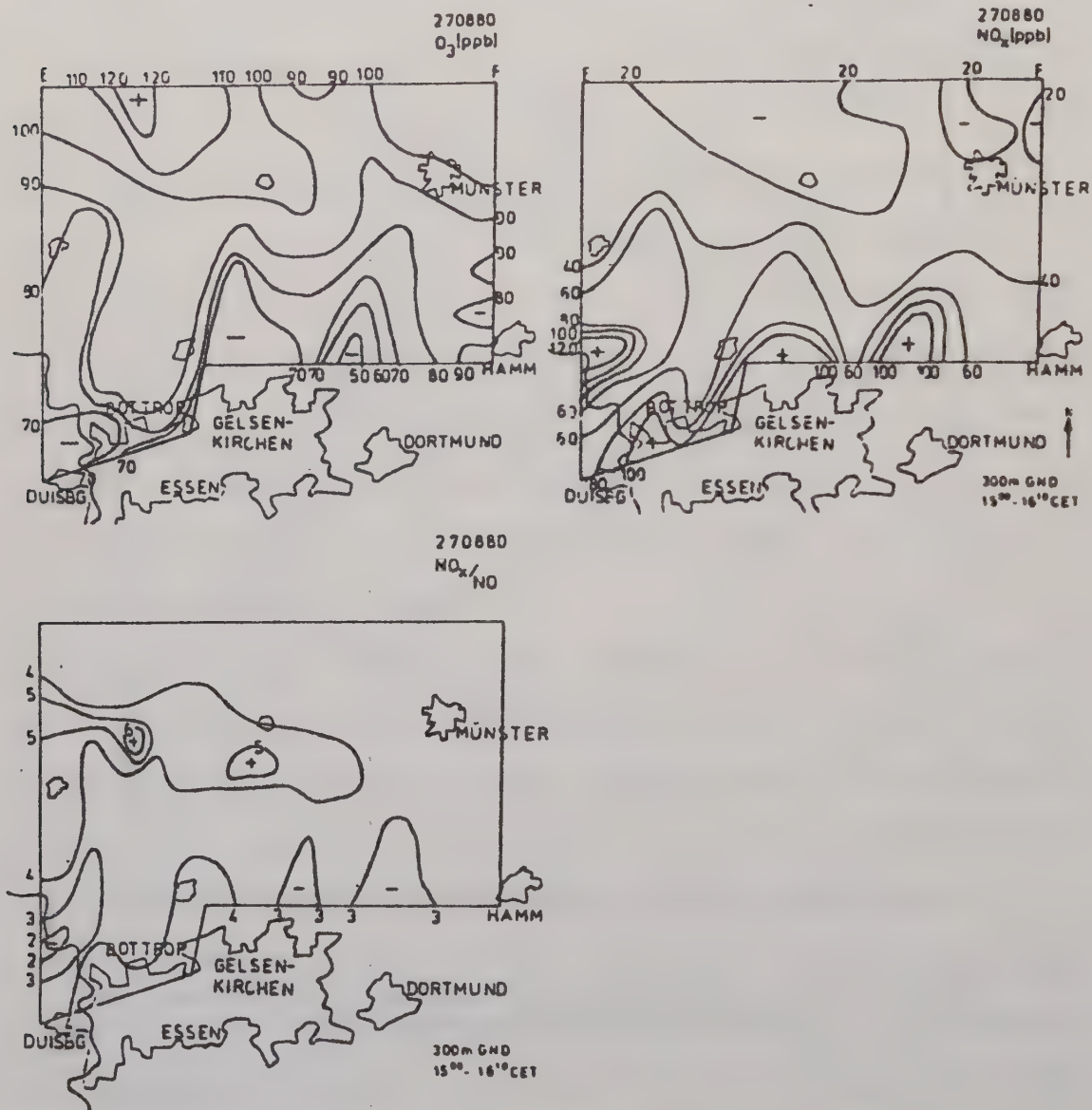


Abb.11: Nachmittägliche Horizontalverteilung der NO_x-, der Ozonkonzentration, sowie der [NO_x]/[NO]-Verhältnisse im Lee des Ruhrgebietes bei südlichen Windrichtungen am 27.8.1980.

7.2 VERTIKALE KONZENTRATIONSVERTEILUNGEN

Die Vertikalverteilungen der Kw-, NOx- und der Ozonkonzentration wurde mit Hilfe von Höhenprofilflügen sowie durch den Abflug von horizontalen Traversen mit unterschiedlichen Höhen über derselben Strecke zwischen zwei Meßpunkten (Vertikalschnitte) gemessen.

Im Folgenden werden zunächst die Kw-Messungen diskutiert, die im Höhenbereich von 0.2-6 km ü. Gnd. in der unteren Troposphäre im Luv und Lee des Rhein-Ruhrbereichs gemessen wurden. Neben den Vertikalschnitten der Kw-, NOx- und der Ozonkonzentration im Lee des Rhein- Ruhrbereiches werden in Ergänzung hierzu die für unterschiedliche meteorologische Randbedingungen charakteristischen Höhenprofile der Ozon- und NOx-Konzentration vorgestellt.

7.2.1 VERTIKALE KONZENTRATIONSVERTEILUNGEN DER C2-C8-KOHLLENWASSERSTOFFE

Um erste Informationen über die Verteilung der troposphärischen C2-C8 Kw über dem Rhein-Ruhrbereich zu erhalten, wurden in Abb.12 alle gemessenen Kw- Summenkonzentrationen im Höhenbereich von 0.2- 6 km ü. Gnd zusammengestellt. Die Zuordnung der einzelnen Kw-Komponenten zu ihren jeweiligen Fraktionen ist Abb.4 zu entnehmen.

Die im Luv des Rhein-Ruhrbereiches und oberhalb der nachmittäglichen Mischungsschicht gemessenen Konzentrationen variieren zwischen 0.6 und $4 \times 10^{+1}$ ppbC.

Die Variationsbreite der im Lee und innerhalb der MS gemessenen Werte umfaßt drei Größenordnungen ($2 \times 10^{+1}$ - $2.5 \times 10^{+3}$ ppbC). Der Einfluß der Kw-Emissionen im Rhein-Ruhrbereich

auf die troposphärischen C2-C8-Konzentrationen ist aufgrund des horizontalen und vertikalen Gradienten offensichtlich.

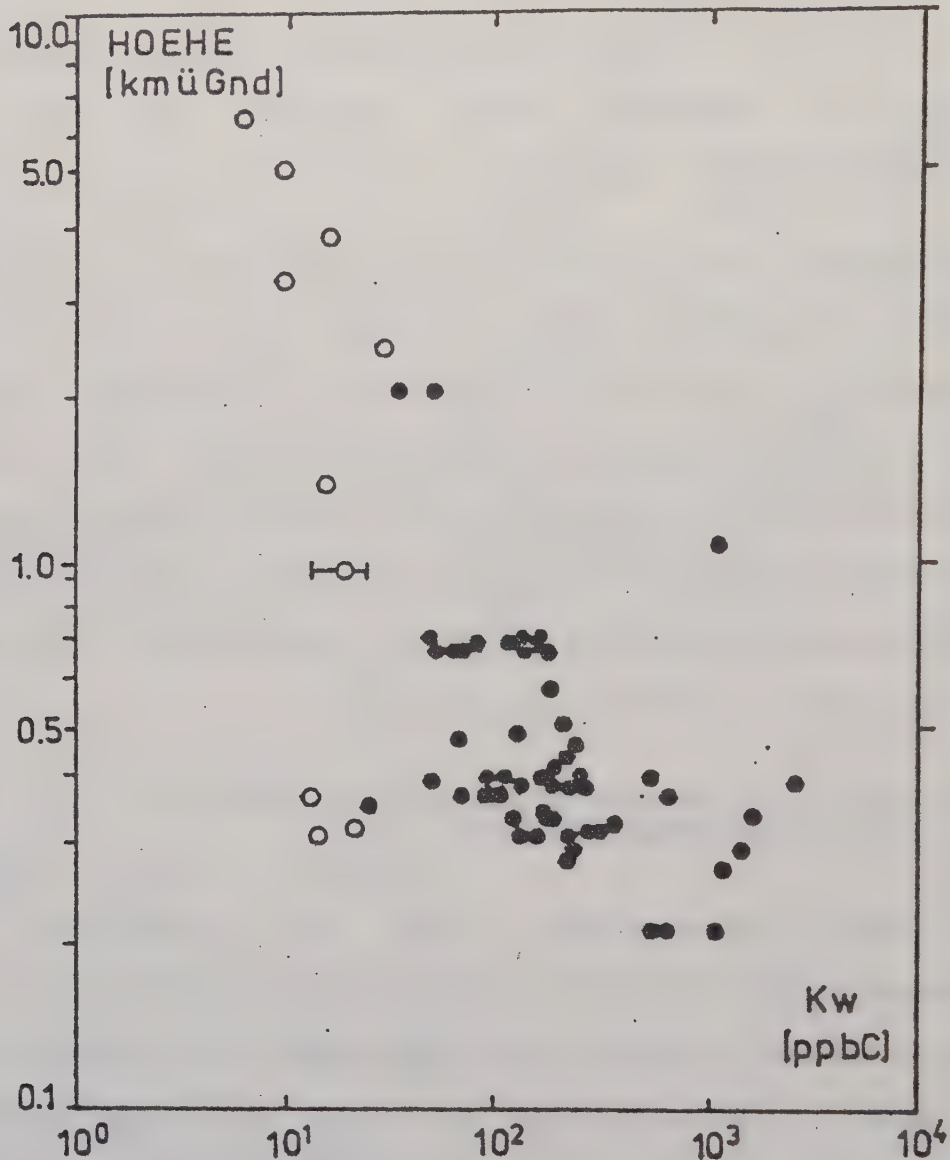


Abb.12 : Vertikalverteilung der C2-C8-KW-Summenkonzentration in der Troposphäre über dem Rhein-Ruhrbereich,
 ● Leemessungen innerhalb der Mischungsschicht
 ○ Luvmessungen und Messungen oberhalb der nachmittäglichen Mischungsschicht.

In Abb.13 sind die Vertikalverteilungen der einzelnen Kw-Fractionen dargestellt.

In der unteren Troposphäre weist die Alkenfraktion die größte Variabilität sowie den höchsten vertikalen Gradienten-

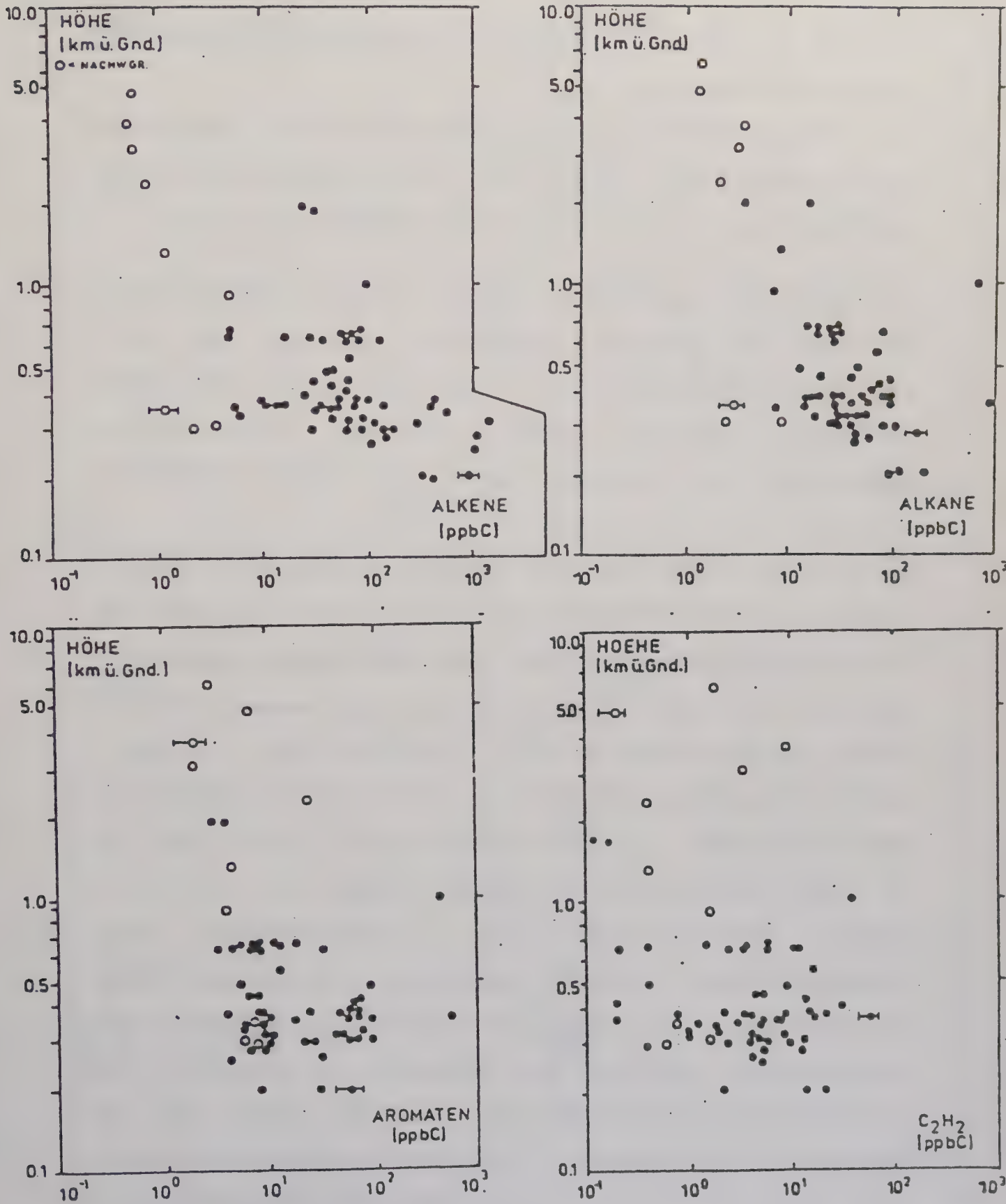


Abb.13 : Vertikalverteilung der Summenkonzentrationen der einzelnen Kw-Fractionen in der Troposphäre über dem Rhein-Ruhr-Bereich (•, O wie in Abb. 12)

ten auf, wie der Vergleich mit den Vertikalverteilungen der anderen Kw-Fraktionen zeigt.

Die Vertikalverteilung der reaktionsträgsten gemessenen Kw-Komponente Ethin (C_2H_2) ist in ihrer Vertikalverteilung gegenüber der Alken- und der Alkanfraktion inhomogener.

Weiterhin fällt im Vergleich der vertikalen Kw-Verteilungen auf, daß die geringsten Gradienten zwischen den Luv- und Leekonzentrationen in der Ethin- und Aromatenverteilung auftreten. Dies weist auf den Einfluß von überregionalen Quellen auf die Konzentrationsverteilung dieser Fraktionen hin.

Die Vertikalverteilungen der relativen prozentualen Zusammensetzung der C_2 - C_8 -Kw-Konzentration in Abb.14 zeigen, daß die prozentualen Anteile der reaktionsträgeren Aromatenfraktion und des Ethins an der Kw-Summenkonzentration im mitteltroposphärischen Niveau > 3 km Höhe ü.Gnd. zunehmen, während die prozentualen Anteile der reaktiveren Alkene mit der Höhe abnehmen. Die Transportzeiten der reaktiveren Kw in diesem Höhenniveau sind offenbar länger als ihre typischen Reaktionszeiten. Die Zusammensetzung der troposphärischen C_2 - C_8 -Kw-Konzentration in größeren Höhen wird offensichtlich überwiegend durch das unterschiedliche luftchemische Verhalten der einzelnen Kw bestimmt. Die gemessenen Konzentrationen der C_2 - C_8 -Kw dieser KW im Höhenbereich > 3 km liegen in der für 'troposphärische Reinflucht' charakteristischen Größenordnung (39,40,41,42,43).

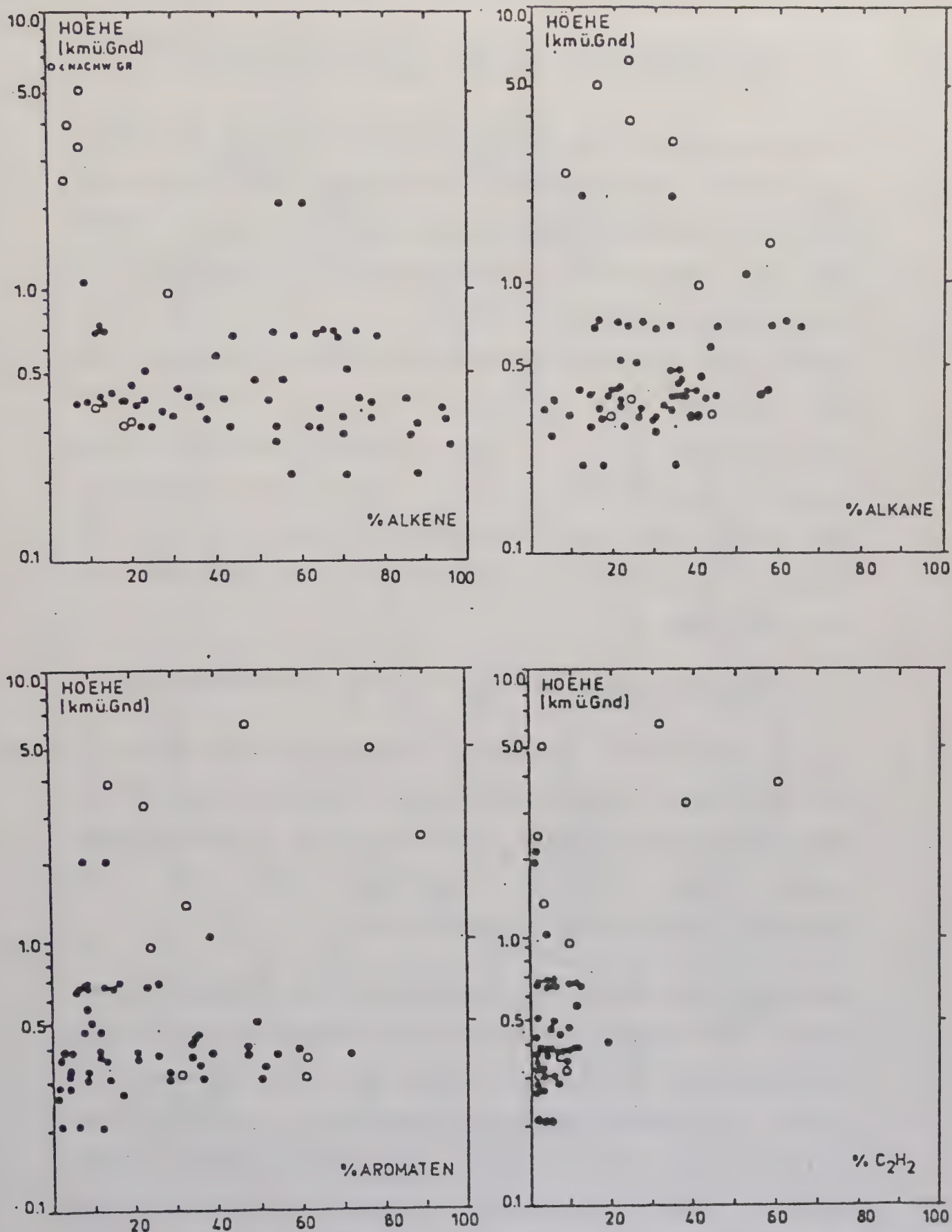


Abb.14 : Vertikalverteilung der prozentualen Anteile der einzelnen Kw-Fractionen an der C2-C8-Kw-Summenkonzentration in der Troposphäre über dem Rhein-Ruhrbereich (●, ○ wie Abb. 12).

7.2.2 VERTIKALSCHNITTE DER NO_x-, DER C₂-C₈-KW UND DER OZON-KONZENTRATION IM LEE DES RHEIN-RUHRBEREICHES

In Abb.15 und 16 sind typische Vertikalschnitte der NO_x-, der Kw- und der Ozonkonzentration dargestellt, die im Verlauf von Oxidantienepisoden im Lee des Köln-Bonner Raumes und des Ruhrgebietes am Nachmittag bis zu einer Höhe von maximal 3.5 km gemessen wurden.

Im Bereich der Ozonmaxima besteht das NO_x vorwiegend aus NO₂, wie es auch in horizontalen Verteilungen der Fall ist (siehe Abb.10 u.11). Der prozentuale Anteil der Alkene an der Kw-Summenkonzentration ist gegenüber den prozentualen Anteilen über den Vorläuferquellgebieten deutlich geringer, insbesondere auch oberhalb der Mischungsschicht am 27.8.1980 (Abb.16).

7.2.3 VERTIKALPROFILE DER NO_x- UND DER OZONKONZENTRATION

Die Vertikalprofile der No_x- und Ozonkonzentration wurden in Abb.17-21 nach den in der unteren Troposphäre während der Messungen vorherrschenden meteorologischen Randbedingungen sowie nach ihrer jeweiligen Lage zu den Vorläuferquellgebieten zusammengestellt.

Zur Charakterisierung der meteorologischen Randbedingungen wurden die Profile der potentiellen Temperatur als Maß für die Stabilität der atmosphärischen Schichtung aus den Luftdruck- und Temperaturmessungen berechnet. Sofern die Profile der potentiellen Temperatur 0 nicht dargestellt sind, wurde der vertikale Temperaturgradient als Stabilitätskriterium für die atmosphärische Schichtung herangezogen. Der unter den Abb.17-21 zusätzlich angegebene

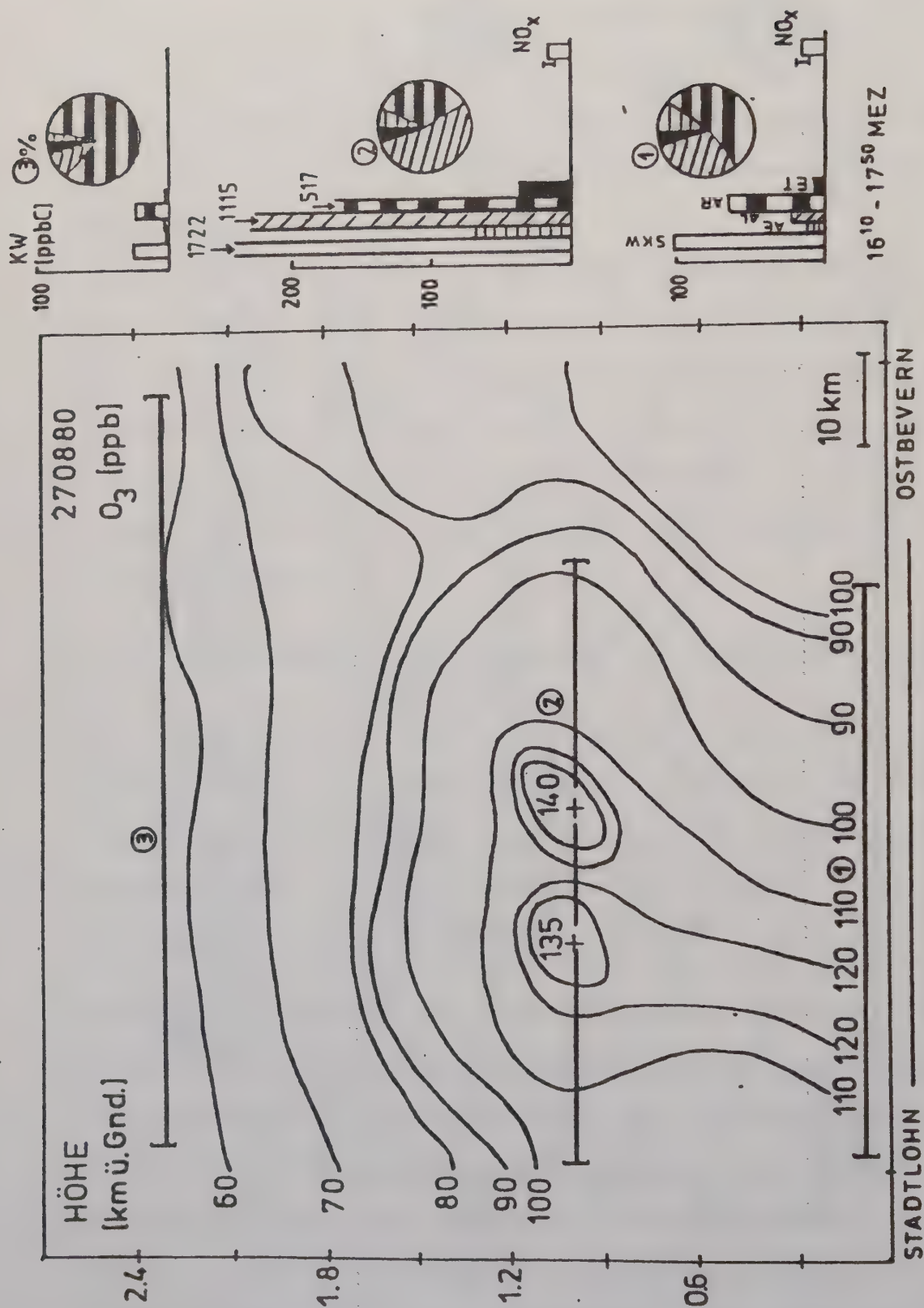


Abb.16 : Vertikalschnitt der Kw-, NO_x- und Ozonkonzentration im Lee des Ruhrgebietes am Nachmittag des 27.8.80 über der Strecke Stadtlohn-Ostbevern.

Ventilationsfaktor wurde aus dem Produkt der Mischungsschichthöhe und der mittleren Windgeschwindigkeit in der MS zur weiteren Kennzeichnung der Ausbreitungsbedingungen berechnet (44)+).

Die Obergrenze der MS und damit die Mischungsschichthöhe ist durch eine Temperaturinversion, ausgeprägte Gradienten im vertikalen Feuchteprofil sowie durch die meist deutlich ausgeprägten Gradienten in den vertikalen NO_x-und Ozonprofilen gekennzeichnet. Sie wurde aus den gemessenen Vertikalprofilen bestimmt.

Morgendliche Vertikalprofile während einer Oxidantienepisode über dem Rhein-Ruhrbereich bei vorwiegend stabiler Schichtung (Typ I, Abb.17 a-f).

Charakteristikum dieser Profile ist der starke, dem NO_x entgegengerichtete Gradient der Ozonkonzentration in den unteren 300-400 m in der morgendlichen MS. Die besonders stabile Schichtung in den unteren Luftschichten verhindern je nach dem Grad der Stabilität in Verbindung mit geringen Ventilationsfaktoren einen vertikalen Massenaustausch mit den darüberliegenden Luftschichten, so daß eine Anreicherung der in Bodennähe emittierten Schadstoffe in der morgendlichen Ms über den Ballungsräumen erfolgt. Die besonders stark akkumulierten anthropogenen Gase im Nahbereich der Vorläuferquellen, insbesondere das NO, wirken neben der Erdoberfläche selbst als Ozonsenke, was zu den entgegengerichteten Gradienten zwischen der NO_x- und der

$$+)\text{Ventilationsfaktor } v = \frac{1}{n} \sum_{i=1, n}^n q_i \times h \quad [m^{*2} \text{ sec}^{*-1}]$$

h = Mischungsschichthöhe [m]
q = Windgeschwindigkeit [m/s]

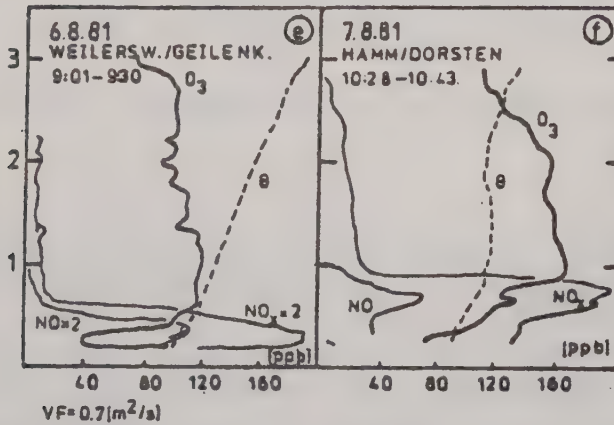
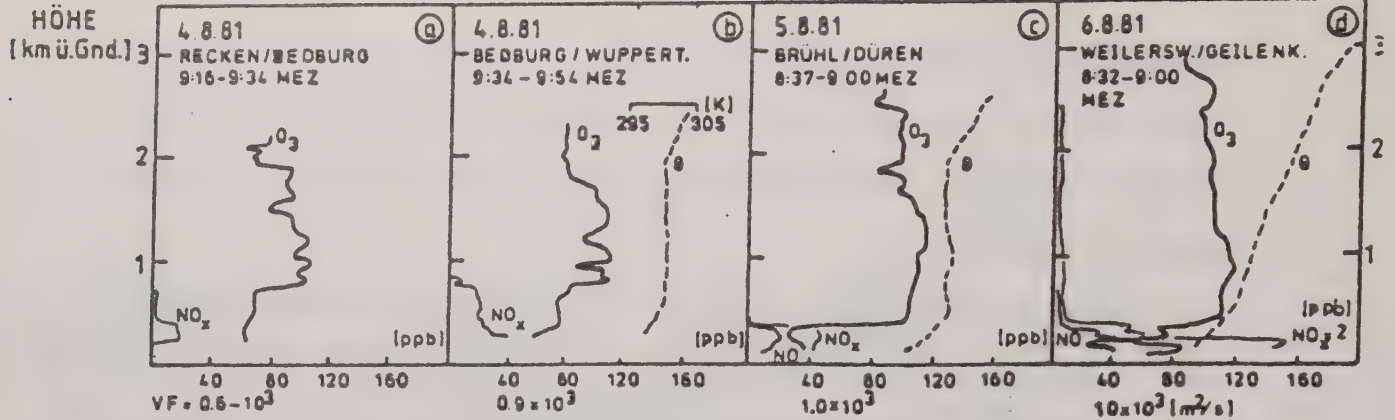


Abb.17 : Morgendliche Vertikalprofile der NO_x- und Ozonkonzentration sowie der potentiellen Temperatur (θ) während einer Oxidantienepisode über dem Rhein-Ruhrbereich bei überwiegend stabiler Schichtung (Typ I, a-b).

TYP II

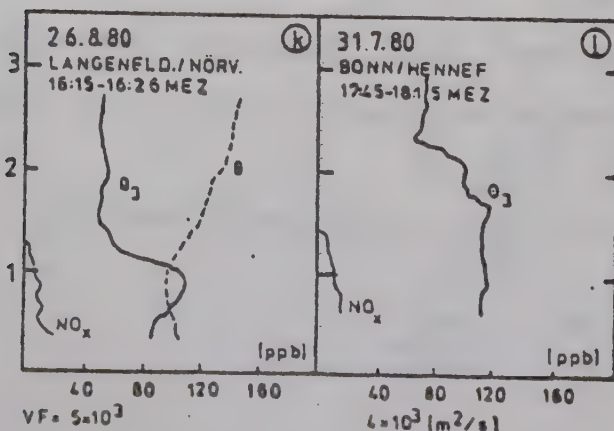
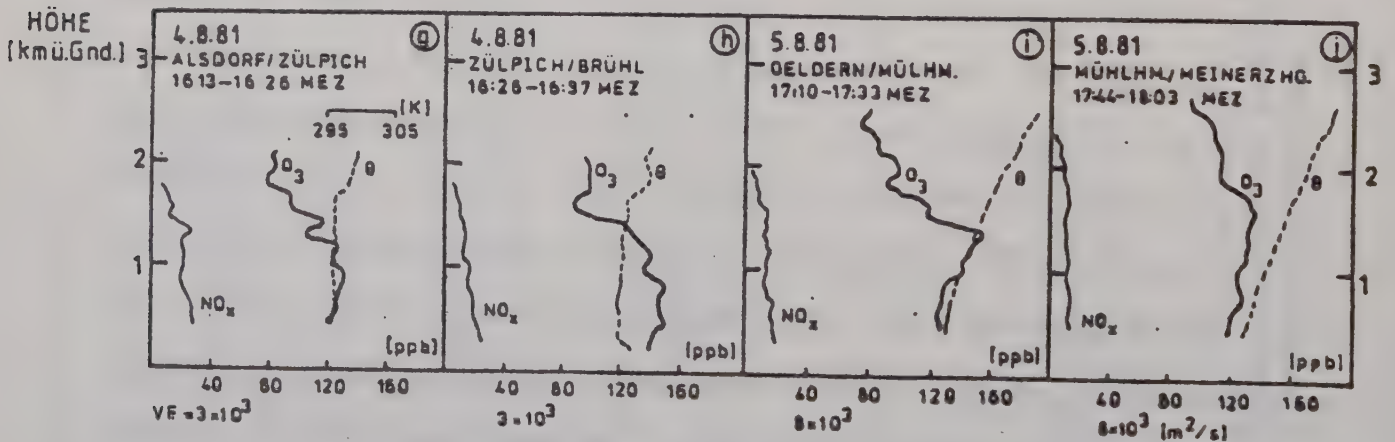


Abb.18 : Vertikalprofile der NO_x- und Ozon-Konzentration sowie der potentiellen Temperatur bei überwiegend indifferent bis stabiler Schichtung am Nachmittag im Leebereich der Vorläuferquellen (Typ II, g-l).

Ozonkonzentration in den Vertikalverteilungen führt (Profil c-f, siehe Kap.7.1.2).

Weiteres Kennzeichen dieser Profile sind die gegenüber dem natürlichen Ozonpegel erhöhten Ozonkonzentrationen im Höhenintervall zwischen der Obergrenze der morgendlichen MS und einer weiteren Inversion in 1.5 - 3km ü. Gnd. Der sukzessive Vergleich der Profile a-f weist daraufhin, daß in diesem Höhenbereich eine Speicherung des 'anthropogenen' Ozons erfolgt und daß am Vortage im Bereich der Ballungsräume gebildete Ozon akkumuliert werden kann. In verschiedenen Untersuchungen wird ein Einfluß der in dieser Schicht gespeicherten und gebildeten Spezies auf die am folgenden Tag einsetzende Oxidantienbildung vermutet (45).

Vertikalverteilungen am Nachmittag über den Leegebieten des Rhein-Ruhrbereiches (Typ II, Abb.18 g-1).

Die Profile sind im Gegensatz zu Typ I durch größere Homogenität in den unteren Luftschichten sowie durch einen ausgeprägten Ozonüberschuß in der MS gekennzeichnet. Ursache für die Homogenität der jeweiligen Vertikalverteilungen dieses Typs sind die neben der größeren Distanz von den Ballungsräumen die gegenüber Typ I stärkere Durchmischung der unteren Troposphäre am Nachmittag, was sich durch höhere Ventilationsfaktoren und im Auftreten von konvektiven Prozessen in der nachmittäglichen MS äußert. Der Ablauf von konvektiven Vorgängen war während der Messungen meist durch das Auftreten der für diese Prozesse charakteristischen leichten Cumulusbewölkung gekennzeichnet.

Der Ozonüberschuß in der MS belegt den Einfluss des 'anthropogenen' Ozonanteils auf das Höhenprofil der Ozonkonzentration in der unteren Troposphäre.

Vertikalprofile zu Beginn von Oxidantienepisoden bei vorwiegend stabil-indifferenter Schichtung (Typ III, Abb.19, m-p).

Die in diese Kategorie fallenden Profile, insbesondere die Profile n-p zeichnen sich durch eine im Gegensatz zu Typ I nahezu homogene Ozonprofile und durch geringer ausgeprägte Gradienten der NO_x- und der Ozonkonzentration in den unteren Luftschichten aus.

TYP III

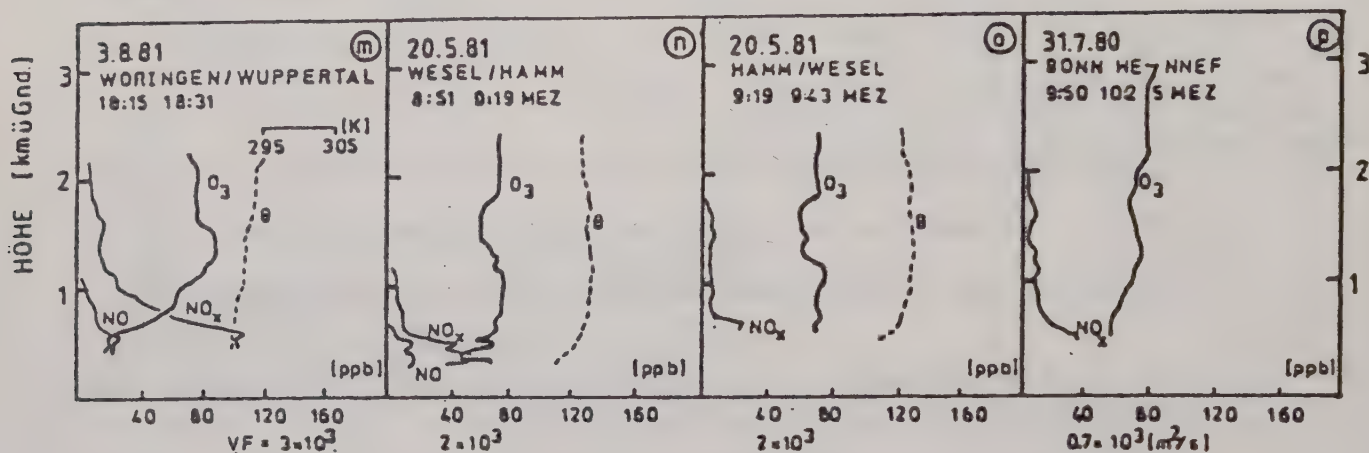


Abb.19 : Vertikalprofile der NO_x- und Ozonkonzentration sowie der potentiellen Temperatur bei stabil bis indifferenter Schichtung über Rhein-Ruhr Bereich zu Beginn von Oxidantienepisoden (Typ III, m-p).

Vertikalprofile über dem Rhein-Ruhrbereich bei überwiegend indifferenter bis labiler Schichtung (Typ IV, Abb.21, q-t)

Charakteristikum des Profils q ist die stark strukturierte Höhenverteilung der NO_x- und Ozonkonzentration. Der im Vergleich zu allen anderen Profilen hohe NO- Anteil an der NO_x-Konzentration bis in ca. 2 km Höhe weist auf die Einflüsse frischer Emissionen insbesondere auf das Ozonprofil in diesem Höhenbereich hin.

Die den Vertikalaustausch begünstigende Schichtung in Verbindung mit frischen NO_x-Emissionen aus hohen Schornsteinen, in deren Lee das Profil gemessen wurde, kommen als

wesentliche Ursache für die ausgeprägte Struktur dieser Höhenprofile in Betracht.

TYPIV

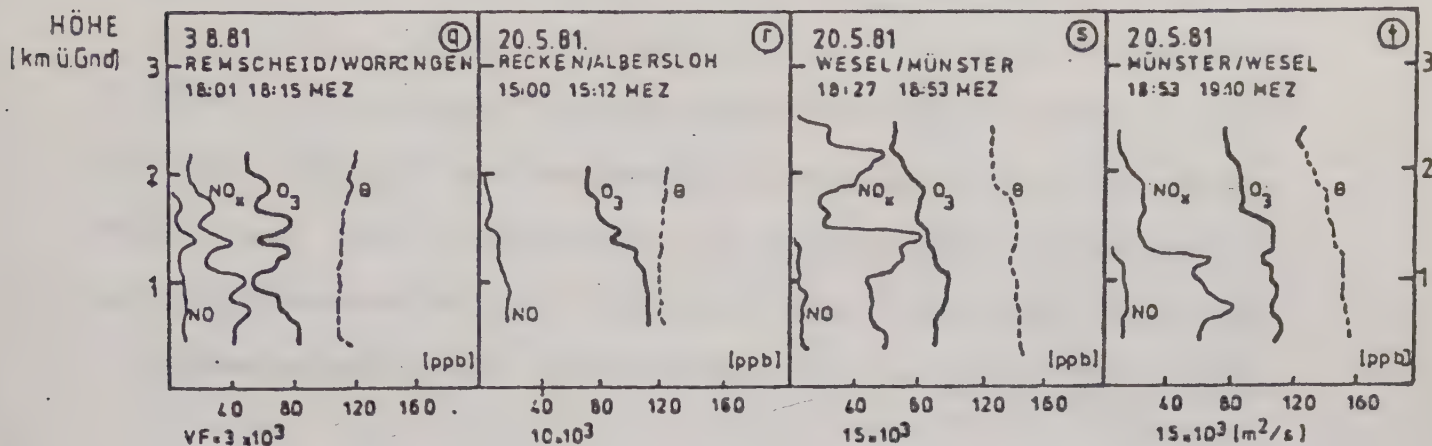


Abb.20 : Vertikalprofile der NO_x- und Ozonkonzentration sowie der potentiellen Temperatur bei indifferenter bis labiler Schichtung über dem Rhein-Ruhr Bereich (Typ IV, q-t).

Profil s wurde am Abend des 20.5.1981 gemessen. Die am Tag vorherrschend indifferent bis stabile Schichtung (Profil r) ging am Abend in eine leicht labile Schichtung über, wobei im Höhenintervall von 2- 3 km ü. Gnd. eine Zone verstärkter Labilität auftrat (Profil s). Die labile Schichtung begünstigt offenbar in Verbindung mit maximalen Ventilationsfaktoren den Vertikalaustausch, so daß hohe NO_x-Konzentrationen in 2- 3 km Höhe über dem Ruhrgebiet auftreten. Die NO_x-Konzentrationen bestehen überwiegend aus NO₂.

Das unter Typ V dargestellte Profil v in Abb.21 wurde bei neutral/stabiler Schichtung in Verbindung mit hohen Ventilationsfaktoren im Lee des südlichen Ruhrgebietes bei sonst für die Oxidantienbildung günstigen meteorologischen Rand-

bedingungen gemessen. Die fast höhenkonstante Ozonkonzentration zeigt, daß offenbar aufgrund der guten Durchmischung eine wesentliche Akkumulation und Bildung des anthropogenen Ozons in der MS verhindert wird.

Profil u ist typisch für eine Höhenverteilung der Ozonkonzentration im Luv des Rhein-Ruhrbereiches während einer für die Oxidantienbildung günstigen Wetterlage und ist durch einen im Vergleich zu den unter Typ II zusammengefaßten Profilen geringen Ozonüberschuß in der MS gekennzeichnet.

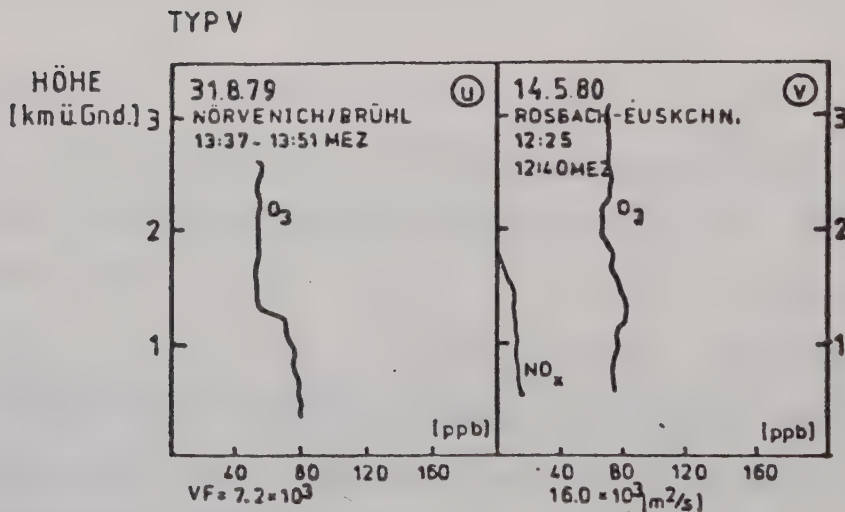


Abb.21 : Vertikalprofil der NO_x- und Ozonkonzentration bei stabiler Schichtung und hohem Ventilationsfaktor im Lee des Köln-Bonner Raumes (Profil v), sowie ein typisches Vertikalprofil der Ozonkonzentration im Luv des Köln-Bonner Raumes (Profil u, Typ V).

7.3 ZEITSCALE DES VORLÄUFERVERHALTENS

Für Ausbreitungsrechnungen photochemischer Luftverunreinigungen sind Informationen über das Zeitverhalten der Vorläuferkomponenten und des Ozons in dem photochemischen Reaktionsmechanismus der Oxidantienbildung in der verunreinigten Troposphäre von besonderem Interesse.

Der Abbau und die Umwandlung der an der Oxidantienbildung beteiligten Primärkomponenten während ihrer Transmission in der Troposphäre kann aufgrund der sich überlagernden Mischungs-, Verdünnungs- und Transportvorgänge mit heterogenen physikalisch-chemischen Prozessen nicht unmittelbar aus den gemessenen Gradienten ihrer räumlichen Konzentrationsverteilung abgeleitet werden.

Die Konzentration eines inerten Gases in einem Luftpaket wird während seiner Transmission nur durch Mischungs-, Verdünnungs- und Transportvorgänge sowie durch physikalische Prozesse wie z.B. durch die trockene Deposition bestimmt. Infolgedessen können mit Hilfe der individuellen zeitlichen Änderungen der Konzentrationsverhältnisse zwischen einem reaktiven und inerten Gas in diesem Luftpaket unter folgenden Voraussetzungen die Abbau- und Umwandlungsraten der reaktiven Komponenten im photochemischen Reaktionsmechanismus der verunreinigten Troposphäre abgeschätzt werden:

- a) Der Transportweg sowie die Transportzeit der Vorläuferkomponenten sind nach ihrer Emission in ein Luftpaket bekannt.
- b) Es erfolgen keine wesentlichen Einmischungen frischer Emissionen in das betrachtete Luftpaket während seines Transportes.

Im Verlauf der Meßflüge wurde versucht, das Luftpaket, das

während der morgendlichen Messungen über den Vorläuferquellgebieten durchflogen wurde, am Nachmittag über den jeweiligen Leebereichen erneut zu durchfliegen. Eine Analyse des Windfeldes ergab, daß dies in einigen Fällen gelungen war. Auf der Grundlage aller verfügbaren Windmessungen (Bodenmessungen und Messungen der Vertikalverteilung des Windvektors) wurden für die betreffenden Tage Trajektorienberechnungen durchgeführt (Abb.22). Sie erlauben die Abschätzung der Transportzeiten und des Transportweges der Vorläuferemissionen in der MS von den Ballungsräumen in die jeweiligen Leegebiete, so daß die Voraussetzung a) in erster Näherung als erfüllt angesehen werden kann. In Ergänzung hierzu ist die Zusammensetzung des Kw-Spektrums in dem durchflogenen Luftpaket ein weiterer Indikator für seine Herkunft, da sich das Kw-Spektrum in der MS im Lee der jeweiligen Ballungsräume aufgrund charakteristischer Kw-Emissionsspektren der wesentlichen Emittenten von der Zusammensetzung des troposphärischen Kw-Spektrums in deren Luv deutlich unterscheidet (siehe Kap.7.1.1 u.7.2.1). Ein wesentlicher Einfluß auf die Konzentrationsverhältnisse zwischen den reaktiven und inerten Komponenten durch Einmischung frischer Emissionen auf dem Transport des betrachteten Luftpaketes über den Leegebieten kann vernachlässigt werden, da die Vorläuferemissionen in den entsprechenden Leebereichen um nahezu drei Größenordnungen gegenüber den Emissionen des Köln-Bonner Raum sowie des Ruhrgebietes geringer sind (Voraussetzung b).

Zur Untersuchung des Zeitverhaltens der reaktiven Komponenten mit dieser Methode bietet sich die Kw-Komponente Ethin (C_2H_2) als ein im betrachteten Zeitscale von 10h inerter

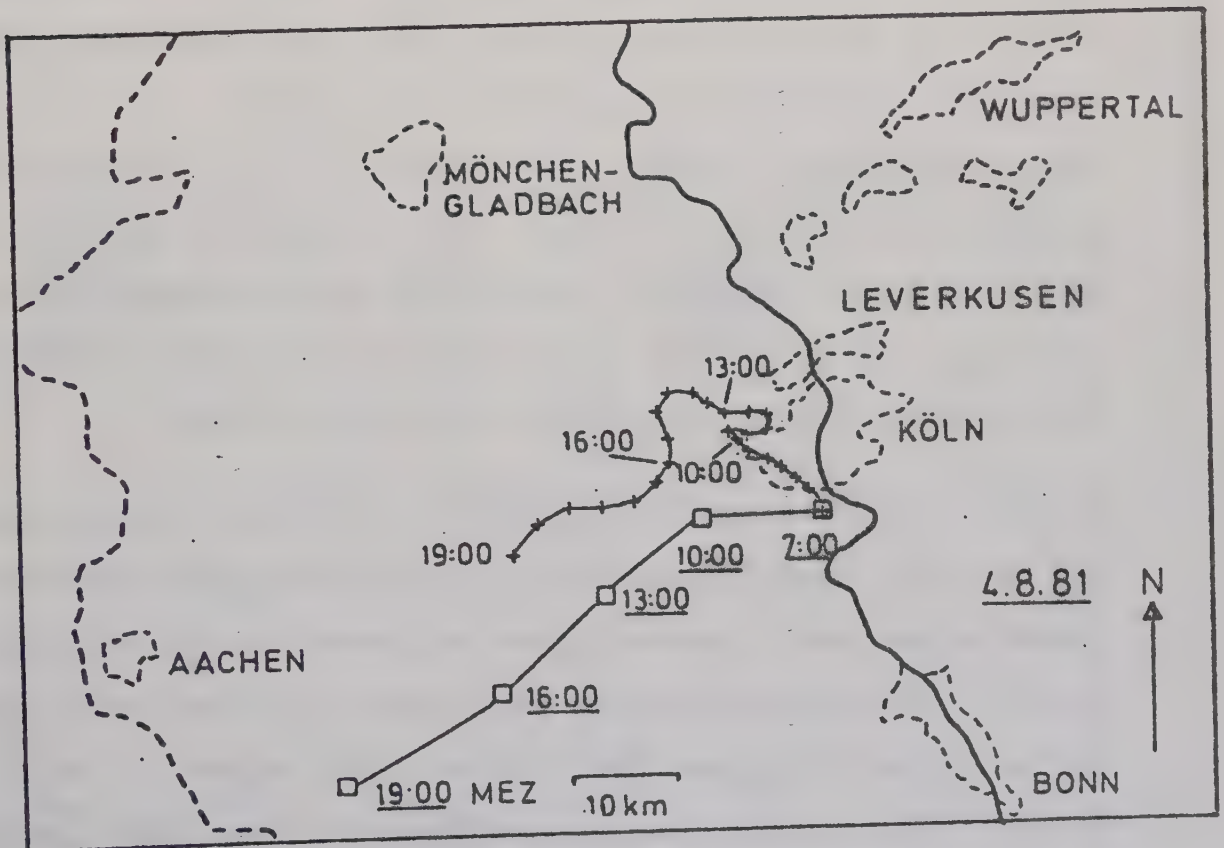
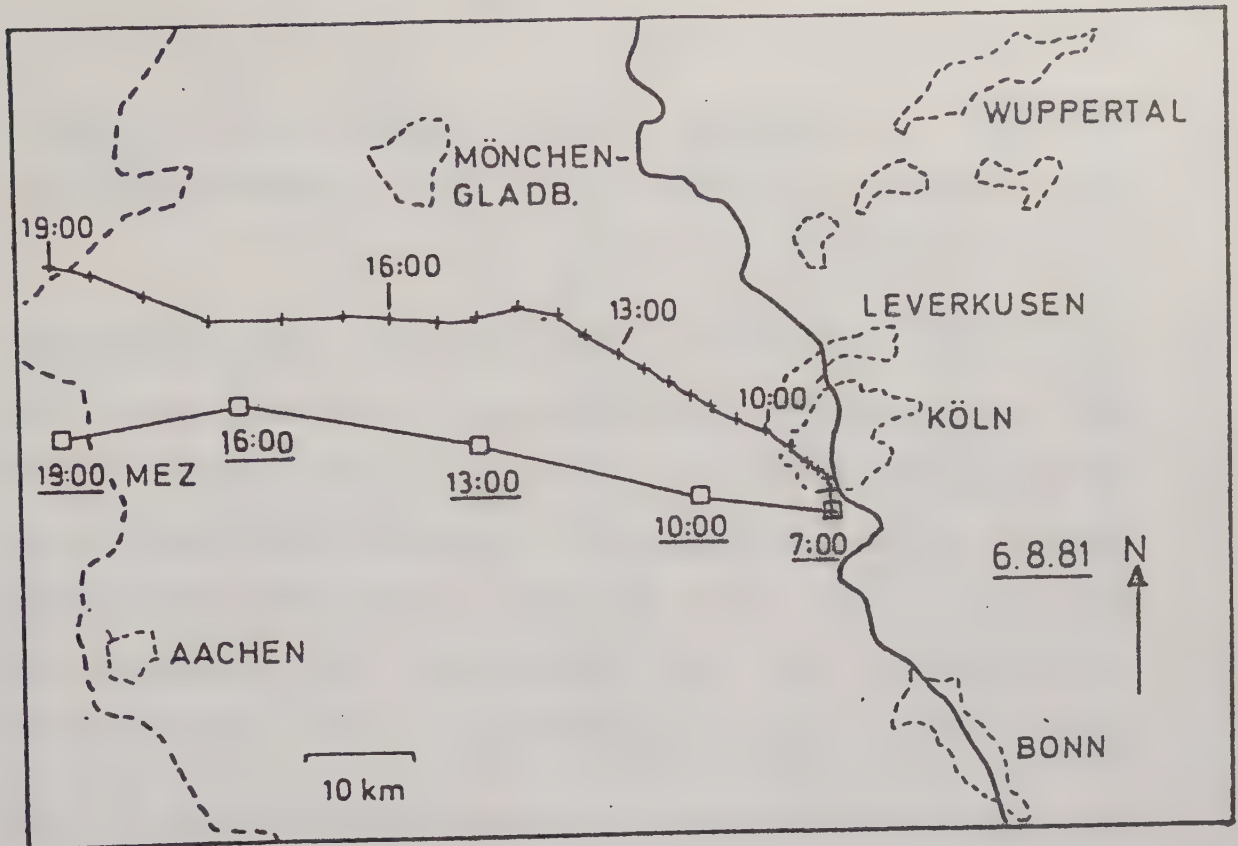


Abb.22 : Bodennahe (—+) Trajektorien und Trajektorien in 300 m ü.Gnd.(□-□). Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe der Bodenwindmessungen und der Pilotballonaufstiege sowie der Radiosondenmessungen im Meßgebiet.

Tracer an (siehe Abb.2). Die Eignung des Ethins als inerte Tracerkomponente wird durch eine Reihe diesbezüglicher Untersuchungen bestätigt (47).

Die trockene Deposition ist als wirksamer Abbaumechanismus für die reaktiven Kw-Komponenten von geringer Bedeutung. Die Depositionsgeschwindigkeit des reaktionsträgen Ethins erreicht jedoch die Beträge der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit (16). Daher wird bei der nachfolgenden Betrachtung vorausgesetzt, daß kein Bodenkontakt des Luftpaketes auf seinem Transportweg in der MS erfolgt (siehe auch Kap.2.0).

Die homogene Photooxidation durch OH-Radikale stellt nach Cox et al.(13) die wirksamste Senke der C₂-C₈- Kw im photochemischen Reaktionsmechanismus dar, mit Ausnahme der Alken-Ozon Reaktionen im gealterten Photosmog.

Im Hinblick darauf müßte sich aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der Kw bzgl. des OH-Radikals ein in Abb.2 dargestellter Reaktivitätsskala entsprechendes Abbauverhalten der Kw in der verunreinigten Troposphäre zeigen, sofern keine anderen Abbaumechanismen dominieren.

In Abb.23 sind einige $[Kw]/[C_2H_2]$ -Konzentrationsverhältnisse als Funktion ihrer Transportzeit in der verunreinigten Troposphäre des Rhein-Ruhrbereiches dargestellt. Die Ordinate besitzt eine logarithmische Einteilung. Darüberhinaus ist auf der oberen Abszisse das Intervall der Tageszeit eingetragen, in dem die Messungen erfolgten. Ergänzend hierzu sind in Abb.24 die vorherrschenden meteorologischen Randbedingungen während der Messungen zusammengefaßt.

Die Konzentrationsverhältnisse der bzgl.OH reaktiveren Kom-

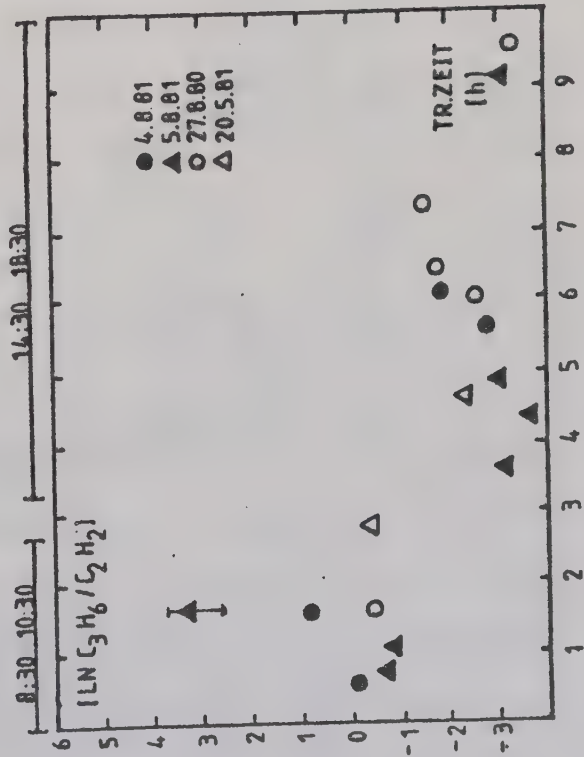
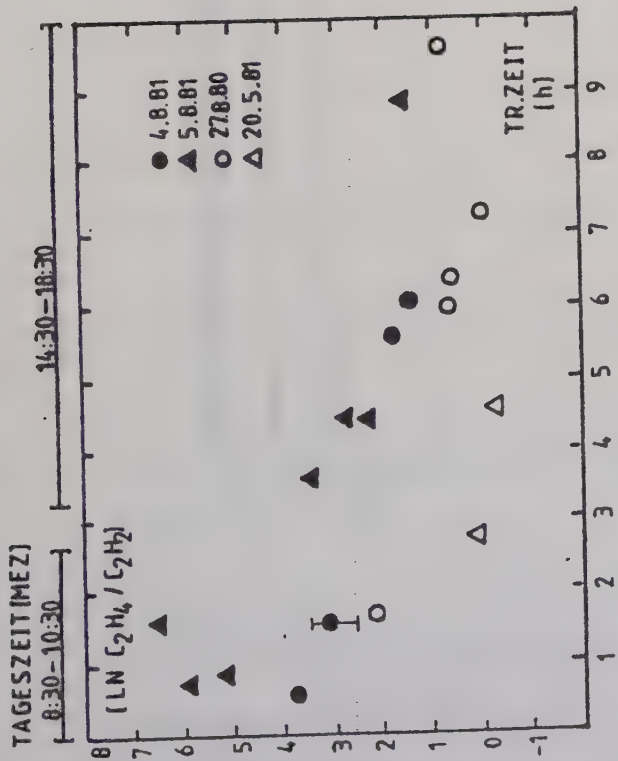
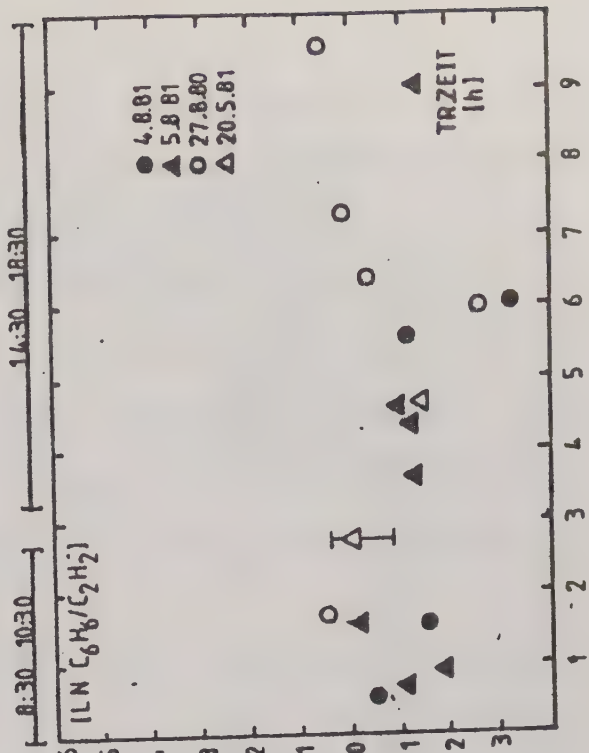
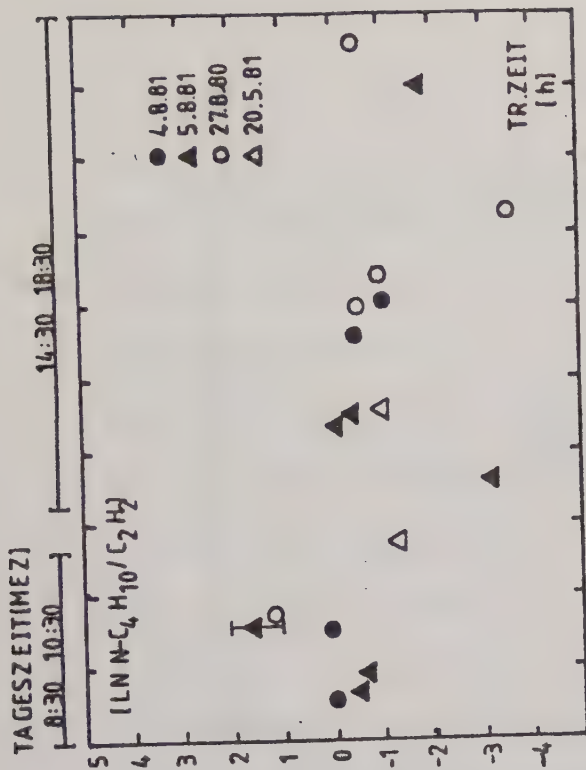


Abb. 23 : $[Kw] / [C_2H_2]$ Verhältnisse als Funktion der Transportzeit.

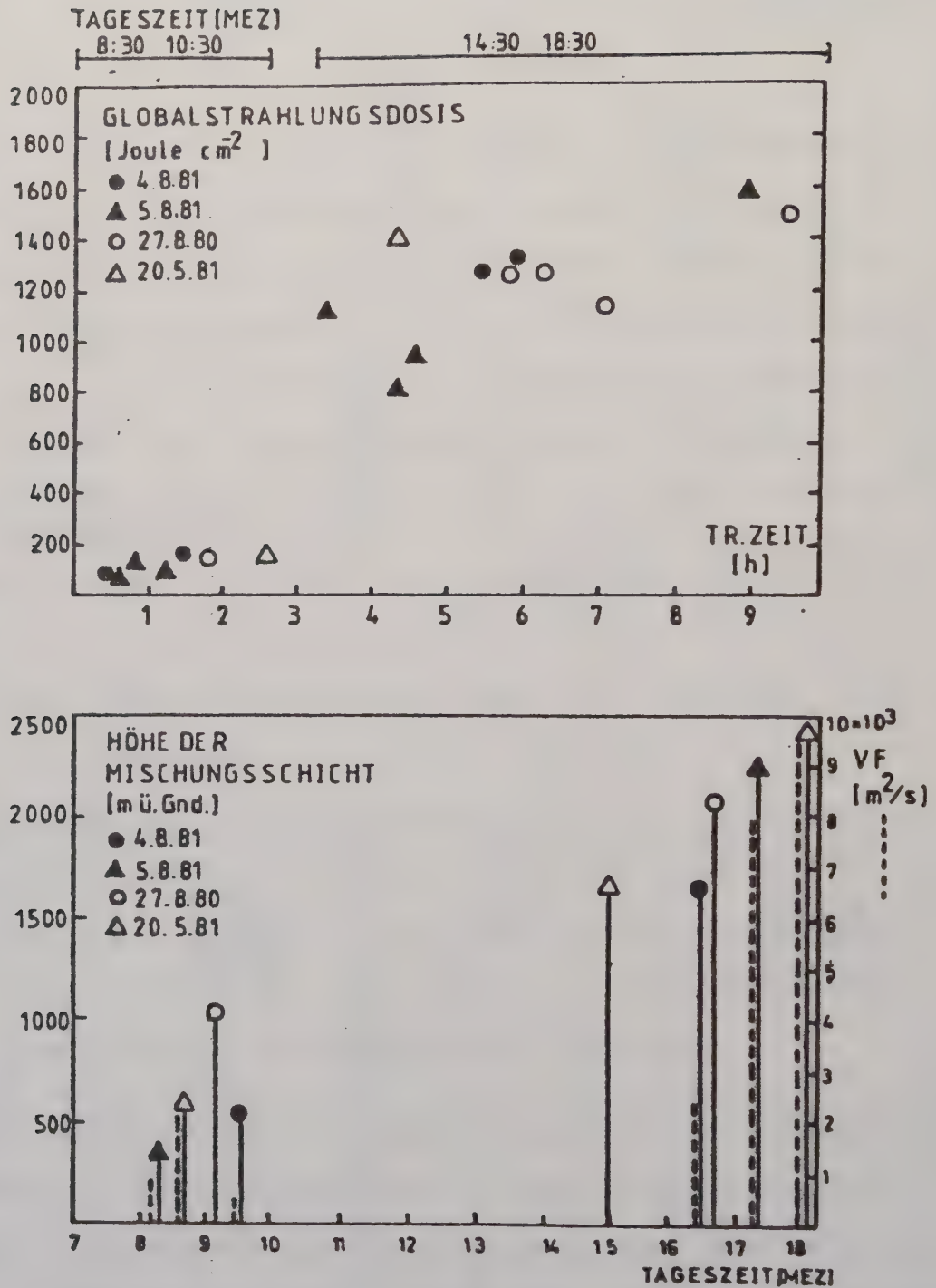


Abb.24 : Meteorologische Randbedingungen während der Messungen in der unteren Troposphäre.
VF = Ventilationsfaktor (siehe Text),
Globalstrahlungsdosis = Summe der Globalstrahlungsflußdichte in der Transportzeit.

ponenten $[C_3 H_6] / [C_2 H_2]$ und $[C_2 H_4] / [C_2 H_2]$ zeigen eine deutliche logarithmische Abnahme mit wachsender Transportzeit. Ein mit der Transportzeit abnehmender Trend der Konzentrationsverhältnisse $[n-C_4 H_{10}] / [C_2 H_2]$, einer Komponente mittlerer Reaktivität, ist ebenfalls zu erkennen, wogegen die Konzentrationsverhältnisse zwischen dem bzgl. des OH-Radikals reaktionsträgen Benzols und des Ethins $[C_6 H_6] / [C_2 H_2]$ keine eindeutige Abnahme mit zunehmender Transportzeit erkennen lassen.

Unter den o.a. Voraussetzungen ist dies auf das unterschiedliche Abbauverhalten der einzelnen Kw-Komponenten im Photosmog des Rhein-Ruhrbereiches zurückzuführen (siehe auch (50)).

Die zeitliche Änderung der $[Kw] / [C_2 H_2]$ Konzentrationsverhältnisse und damit das Abbauverhalten insbesondere der reaktiven Kw-Komponenten kann- wie Regression- und Korrelationsanalysen ergaben, durch die integrierte Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion pseudoerster Ordnung beschrieben werden (48,49):

$$2 \quad \left(\frac{[Kw]}{[C_2 H_2]} \right)_t = \left(\frac{[Kw]}{[C_2 H_2]} \right)_{t_0} \exp (-kr/t)$$

Unter der Voraussetzung: $d([Kw]/[C_2 H_2])/dt = d[Kw]/dt$ entsprechen die in Tab. 3 angegebenen relativen Abbauraten den absoluten Abbauraten dieser Kw-Komponenten im Photosmog des Rhein-Ruhrbereiches unter den in Abb.24 dargestellten meteorologischen Randbedingungen. Die bzgl. OH reaktivsten Kw besitzen die höchsten Abbauraten, wobei der Abbau dieser Kw besonders signifikant einer Reaktion

Tab.3: Abbauraten (K_R) einiger Kw-Komponenten im Photosmog des Rhein-Ruhrbereiches (siehe Gl. 2 im Text)

Kw	K_R [h ⁻¹]	$r_{sp}^{+)}$
C ₂ H ₄	0.44 ± 0.20	0.77
C ₃ H ₆	0.36 ± 0.22	0.66
C ₃ H ₈	0.22 ± 0.11	0.55
n- C ₄ H ₁₀	0.21 ± 0.18	0.56
i- C ₄ H ₁₀	0.13 ± 0.11	0.57

+) r_{sp} : Rangkorrelation nach Spearman (63)

K_R und r_{sp} sind mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0.05$ signifikant

Tabelle 4: Zusammenstellung von abgeschätzten NO_x-Abbauraten in der verunreinigten Troposphäre unter Photosmog-Bedingungen

Methode	Abbauraten	Bemerkungen	Ref.
NO _x /CO	0.14	Delft 1975 [O ₃] 100 ppb	(67)
	0.11	Los Angeles 1970-75 9:00-13:00, Mai - October	Chang et al. (1979) in Ref. (67)
Tracer/NO _x	0.18 (0.14-0.24)	Boston 1978 [O ₃] = 90-140 ppb Tracer: CO, Fll, C ₂ H ₂	Spicer et al. (1980) in Ref. (67)
SO ₂ /NO _x	0.19	Rotterdam August 1979 [O ₃] = 80-100 ppb	(67)
NO _x /C ₂ H ₅ NO _x /CH ₄	0.09	LARP-study, November 1973 [O ₃] = 100 ppb 8:00-13:00	Chang et al. (1979) in Ref. (67)
NO _x /C ₂ H ₂	0.19 ± 0.11	Ruhrgebiet, Köln/Bonn [O ₃] _{max} 100-200 ppb	diese Arbeit

pseudo-erster Ordnung folgt.

Der NO_x-Abbau im Photosmog kann ebenso unter den genannten Voraussetzungen mit Hilfe der zeitlichen Änderungen der [NO_x] / [C₂H₂]-Verhältnisse untersucht werden.

Hierzu wurde der arithmetische Mittelwert der im Kw-Sammelintervall gemessenen NO_x-Konzentrationen berechnet und deren Zusammenhang mit der Transportzeit untersucht (Abb.25). Der NO_x-Abbau entspricht noch signifikant einer Reaktion pseudo-erster Ordnung.

Die berechnete Abbaurate von $0.19 \pm 0.11 \text{ h}^{-1}$ ist zusammen mit den Resultaten diesbezüglicher Untersuchungen in Tab.4 zusammengestellt.

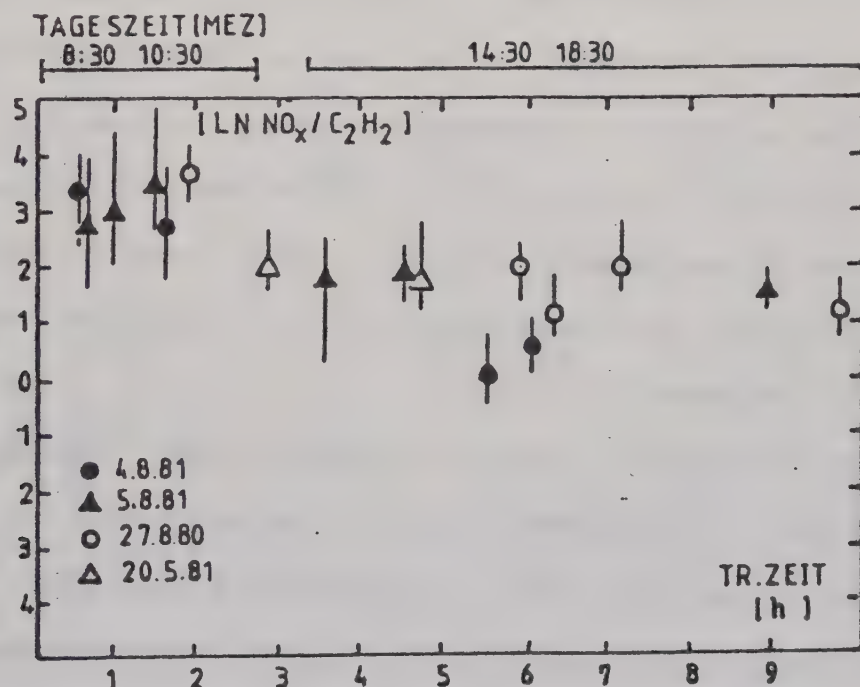


Abb.25 : [NO_x]/[C₂H₂] als Funktion der Transportzeit (arithm. Mittelwerte und Extremwerte im Kw-Sammelintervall).

7.4 EINBEZIEHUNG DER VORLÄUFER IN DIE OXIDANTIENBILDUNG

Reaktionskinetische Modelle sowie Smogkammerexperimente zeigen, daß insbesondere die Kw-Oxidationsprodukte zur Bildung von Peroxiradikalen beitragen, die im Photosmog eine bedeutende Rolle bei der NO-Oxidation spielen (49). Sie bewirken in der Bildungsphase des Photosmogs in Konkurrenz zu Ozon eine schnelle NO-Oxidation.

Um Hinweise auf diese Prozesse sowie auf den Ablauf der in Kap.2 erläuterten photochemischen Reaktionsmechanismen in der verunreinigten Troposphäre zu erhalten, wurden in Abb.26 die $[NO_x]/[NO]$ -Verhältnisse im Kw-Sammelintervall als Funktion der Transportzeit dargestellt. Um den advehier-ten Ozonanteil von dem aus regionaler Produktion im Lee des Rhein-Ruhrbereiches stammenden Anteil trennen zu können, wurde weiterhin in Abb.26 die Differenz der im Lee und Luv gemessenen Ozonkonzentrationen sowie deren Mittel- und Extremwerte im Kw-Sammelintervall als Funktion ihrer Transportzeit dargestellt.

Die besonders am 4.8. und 5.8.1981 mit der Transportzeit im Tagesverlauf zunehmenden $[NO_x]/[NO]$ -Verhältnisse in Verbindung mit einem deutlichen Ozonüberschuß über den Leebereichen am Nachmittag sowie die mit der Transportzeit signifikant abnehmenden $[Alken]/[C_2H_2]$ Verhältnisse in Abb.23 weisen auf die grundsätzliche Richtigkeit der in Kap.2 erläuterten Vorstellungen über die Reaktionsabläufe im Mechanismus der Oxidantienbildung in der Atmosphäre hin.

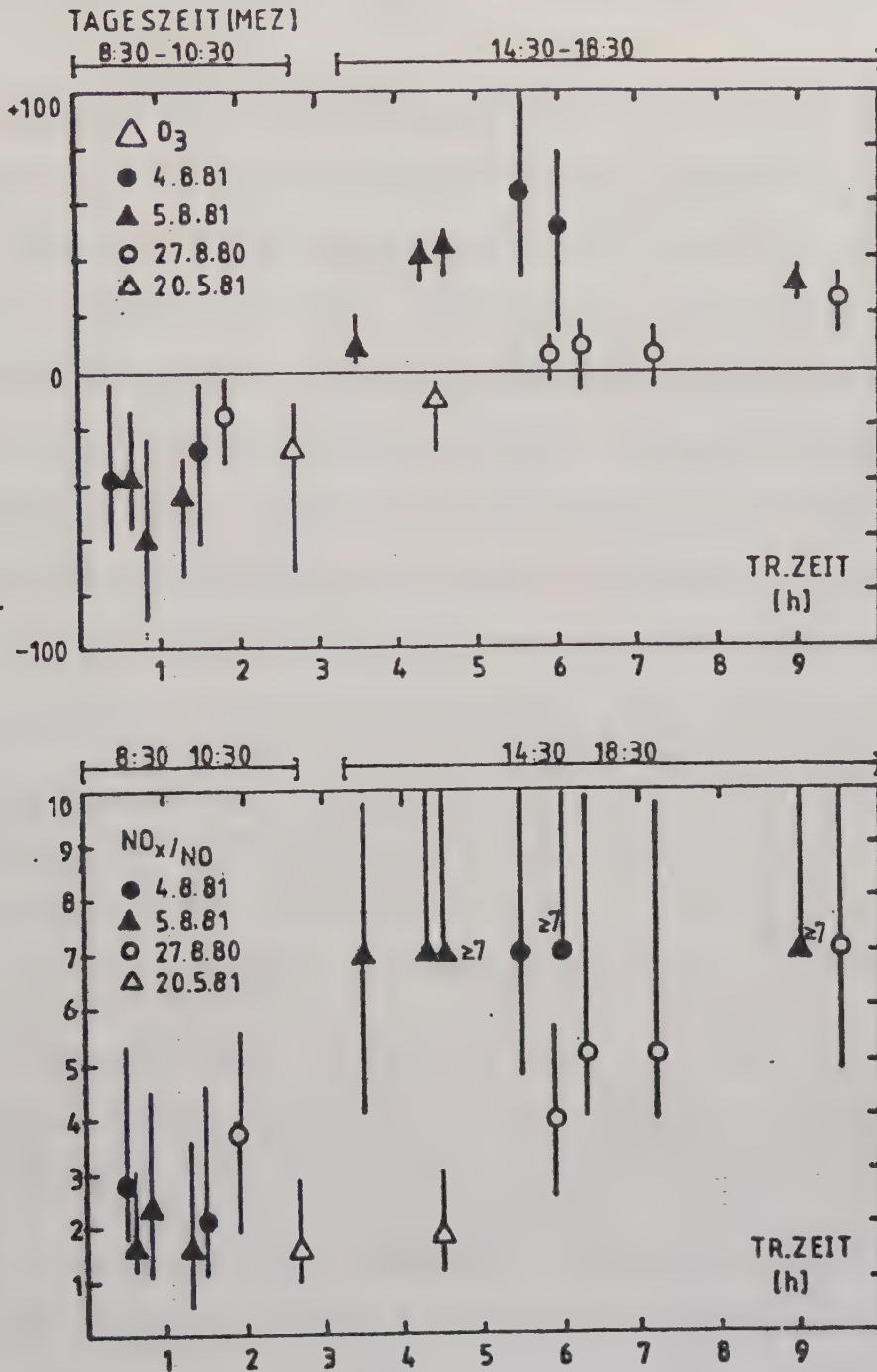


Abb.26 : Arithm. Mittelwerte und Extremwerte der $[NO_x]/[NO]$ - Verhältnisse und der Ozon-differenz ($\Delta[O_3] = [O_3]_{Lee} - [O_3]_{Luv}$) im Kw-Sammelintervall als Funktion der Transportzeit ($[NO_x]/[NO] \geq 7$: $[NO]$ Nachweisgrenze).

7.5 ZEITSCALE DER OZONBILDUNG IN DER VERUNREINIGTEN TRO- POSPHÄRE

Im Hinblick auf die Oxidantienbelastung der Leebereiche von Ballungsräumen ist es von besonderem Interesse, Informationen über den Zeitscale der Ozonbildung während typischer Oxidantienwetterlagen zu erhalten. Als Kriterium zur Charakterisierung des Zeitscales der Ozonbildung wird die Zeit herangezogen, die der photochemische Produktionsprozeß in der MS im Tagesverlauf benötigt, um die Ozonkonzentrationen im Leebereich der Vorläuferquellgebiete über den Ozonpegel im Luv ansteigen zu lassen.

Aus Abb.25 kann der Zeitscale der Ozonbildung unmittelbar aus dem Zeitpunkt der Vorzeichenänderung der Ozondifferenz zwischen Lee und Luv des Rhein-Ruhrbereiches abgeschätzt werden.

Am 5.8.1981 tritt bereits nach 3.5h Transportzeit der Vorläuferemissionen in der MS über den Leebereichen eine eindeutige Überschreitung der Luvkonzentration ein, wogegen am 20.5.1981 die Ozonkonzentration nach 4.5 h den überregionalen, luvseitigen Ozonpegel überschreitet. Am 4.8.1981 wird bereits nach 5.5 h im Lee des Köln-Bonner Raumes das Ozonmaximum erreicht, während am 27.8.1980 der überregionale Ozonpegel erst nach 6 h Transportzeit überschritten wird, wobei die Ozondifferenzen erst nach 9 h Transportzeit eindeutig positive Werte annehmen.

Die Variabilität der Bildungszeiten des 'anthropogenen' Ozons im Zeitraum von 3.5 - 9 h steht in Zusammenhang mit den unterschiedlichen meteorologischen Ausbreitungsbedin-

gungen in der MS an den betreffenden Meßtagen, wie aus dem Vergleich der in Abb.25 dargestellten jeweiligen Mischungsschichthöhen und Ventilationsfaktoren sowie den jeweiligen Profilen der potentiellen Temperatur in Abb.18-21 hervorgeht (vgl. $T_{pot}(z)$ in den Profilen a,b,g,h, mit r,s). Darüberhinaus fällt auf, daß die Bildung eines Ozonüberschusses in einem Luftpaket bei nahezu gleicher Globalstrahlungsdosis nach unterschiedlichen Transportzeiten des durchflogenen Luftpaketes einsetzen kann (vgl. in Abb.24 und 26 die Messungen vom 4.8.1981 und 27.8.80). Messungen von Guicherit et al.(51) bestätigen den beobachteten Zusammenhang der Ozonbildungszeiten von den vorherrschenden Ausbreitungsbedingungen sowie deren Variabilität in der verunreinigten Troposphäre unter 'Photosmog-Bedingungen' über den Leebereichen von Ballungsräumen. Derwent (52) gibt ebenfalls einen variablen Zeitbereich von 1-10 h für die Bildung von anthropogenem Ozon in der verunreinigten Troposphäre über dem Großraum London an.

7.6 ABSCHÄTZUNG DER OH-RADIKALKONZENTRATION

OH-Radikale spielen in der Chemie der verunreinigten Troposphäre eine zentrale Rolle (53).

Im photochemischen Reaktionskomplex der Oxidantienbildung sind die OH-Radikale wesentliche Initiatoren der in Kap.2 erläuterten Reaktionszyklen und tragen als 'Kettenträger' wesentlich zum Erhalt dieser Reaktionsabläufe bei.

Die direkten Messungen der OH-Konzentrationen in der verunreinigten Troposphäre sind gegenwärtig mit erheblichen Schwierigkeiten und Unsicherheiten behaftet, infolgedessen Informationen die troposphärischen OH-Konzentrationen von besonderem Interesse sind (53).

Nach Cox et al.(23) erfolgt der Kw-Abbau in verunreinigter Luft vorwiegend durch Kw/OH- und Kw/Ozon- Reaktionen. Dies gilt besonders für den Abbau der C2-C5 Alkene, während für den Abbau der C2-C5-Alkane die Alkan/OH-Reaktionen dominant sind.

Da der Kw-Abbau besonders der reaktiven Komponenten im wesentlichen nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung verläuft (siehe Kap.7.3), können die mittleren OH-Konzentrationen am Tage aus den Abbauraten der Kw aus den Gleichungen 3 - 8 berechnet werden:

$$3 \quad d \text{ Alkene} / dt = -(k_{OH} [OH] \times [\text{Alkene}] + k_{O_3} [O_3] \times [\text{Alkene}])$$

$$4 \quad d \text{ Alkane} / dt = -(k_{OH} [OH] \times [\text{Alkane}])$$

Unter der Annahme einer konstanten mittleren OH-und Ozon-Konzentration im Integrationszeitraum von 8:00-18:00 MEZ ergibt die Integration von von Gl. 3 und 4 :

$$5 \quad k_r (Ae) = k_{OH} [\overline{OH}] + k_{O_3} [\overline{O_3}]$$

$$6 \quad k_r (Al) = k_{OH} [\overline{OH}]$$

$$7 \quad [\overline{OH}] = k_r (Ae) / k_{OH} - k_{O_3} [\overline{O_3}] / k_{OH}$$

$$8 \quad [\overline{OH}] = k_r (Al) / k_{OH}$$

$k_r (Ae) =$ Abbaurate C2-C4-Alkene

$k_r (Al) =$ Abbaurate C2-C4-Alkane

k_{OH, O_3} Reaktionskonstanten der Kw-OH und Kw-Ozonreaktionen

In Tab.5 sind die nach Gl. 7 und 8 berechneten mittleren OH-Konzentrationen mit den Reaktionskonstanten und den Kw-Abbauraten (siehe Kap.7.3) im Zeitraum von 8-18 Uhr MEZ in der Mischungsschicht über dem Meßgebiet unter 'Photosmog-Bedingungen' zusammengestellt. Der Berechnung liegt eine mittlere Ozonkonzentration von 100 ppb (3.3×10^{16} Moleküle/cm³) zugrunde.

Die mittleren OH-Konzentrationen, die auf der Grundlage der C2 H4- und C3 H6-Abbauraten berechnet wurden, betragen $2.1-14 \times 10^{16}$ Moleküle/cm³. Der Abbau dieser Kw entspricht besonders signifikant einer Reaktion pseudo-1.Ordnung (siehe Tab.3). Infolgedessen sind die auf der Basis der Abbauraten dieser Alkene berechneten Werte der OH-Konzentration als besonders repräsentativ anzusehen.

Die Mittelwerte und die Streuung der auf der Grundlage der Alkanabbauraten berechneten OH-Konzentrationen sind bis zu einer Größenordnung höher, als dies die entsprechenden Berechnungen auf der Grundlage der Alkenabbauraten ergeben. Diesen Sachverhalt zeigen ebenso andere, auf Kw-Messungen beruhende Berechnungen, deren Resultate mit den Ergebnissen

Tab. 5 : Kw-Abbaureaten (K_r), Reaktionskonstanten von Kw-OH- und Kw-Ozonreaktionen (K_{OH} , K_{O_3}) sowie die nach Gl. 7 und 8 berechneten mittleren OH-Konzentrationen in der MS unter 'Photosmog-Bedingungen' über dem Meßgebiet γ .

Kw	K_r [s ⁻¹]	K_{OH}^{++} [cm ³ Moleküle ⁻¹ s ⁻¹]	$K_{O_3}^{++}$ [cm ³ Moleküle ⁻¹ s ⁻¹]	$\overline{OH}$ [Moleküle cm ⁻³]
Alkene				
C ₂ H ₄	$10 \pm 7 \times 10^{-5}$	8.2×10^{-12}	1.4×10^{-18}	$14.0 \pm 7.9 \times 10^6$
C ₃ H ₆	$10 \pm 6 \times 10^{-5}$	2.6×10^{-11}	9.1×10^{-18}	$2.7 \pm 1.2 \times 10^6$
Alkane				
C ₃ H ₈	$6 \pm 3 \times 10^{-5}$	1.6×10^{-12}		$18.0 \pm 18 \times 10^6$
nC ₄ H ₁₀	$6 \pm 5 \times 10^{-5}$	2.6×10^{-12}		$22.0 \pm 19 \times 10^6$
iC ₄ H ₁₀	$4 \pm 3 \times 10^{-5}$	2.5×10^{-12}		$14.5 \pm 14 \times 10^6$

+1 [$\bar{O}_3$] = 100 ppb (3.3×10^{41} Moleküle cm⁻³)

++ 20°C, 1 atm nach Schurath in (17)

dieser Arbeit in Abb.27 zusammengestellt sind (53).

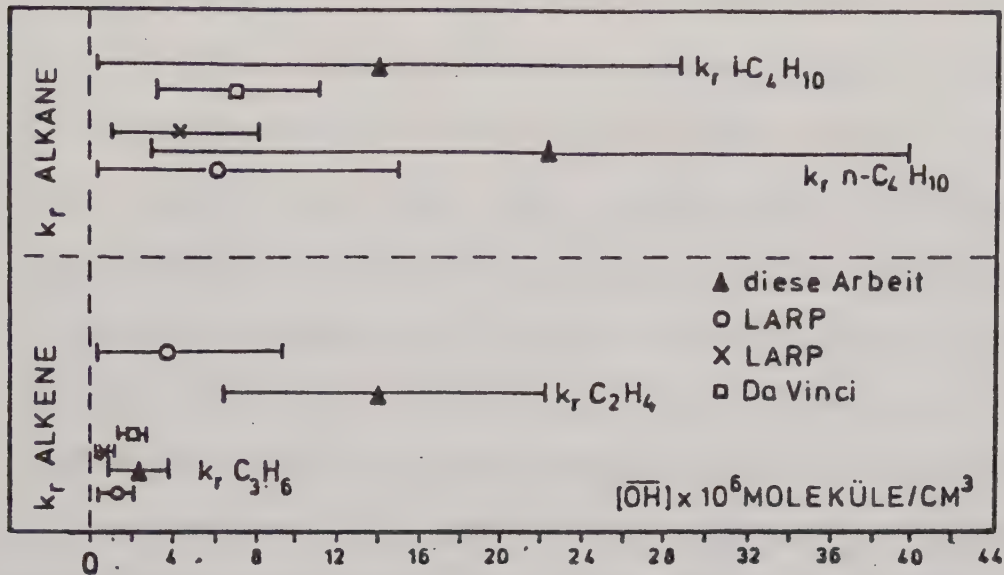


Abb.27 : Zusammenstellung der auf der Grundlage von Kw-Messungen berechneten Tagesmittelwerte der OH-Radikalkonzentration in der unteren Troposphäre.

7.7 HINWEISE AUF MINDERUNGSSTRATEGIEN DER PHOTOOXIDANTIEN-BILDUNG IM RHEIN-RUHRBEREICH

Trotz zahlreicher Modellrechnungen, Smogkammerexperimente und Analysen atmosphärischer Messungen ist der quantitative Zusammenhang zwischen den Vorläuferkomponenten und der daraus resultierenden Oxidantienbelastung in der verunreinigten Troposphäre im Bereich von Ballungsräumen noch nicht vollständig geklärt. Zur Erstellung von Minderungsstrategien für Photooxidantien ist dies jedoch notwendig. Insbesondere erwies sich die modellhafte Erfassung dieser Zusammenhänge aufgrund des komplexen photochemischen Reaktionsmechanismus der Oxidantienbildung in Verbindung mit den sich den Reaktionsabläufen überlagernden Einflüssen der meteorologischen Parameter und unvollständiger Emissionsdaten als schwierig (55).

Zur weiteren Klärung der Zusammenhänge zwischen Vorläuferemissionen und maximaler Oxidantienbelastung wurden Smogkammerexperimente durchgeführt, deren Resultate jedoch nur mit Einschränkung auf atmosphärische Verhältnisse übertragbar sind (55).

Die empirischen Zusammenhänge zwischen den morgendlichen $[Kw]/[NO_x]$ -Verhältnissen und den maximalen Ozonkonzentrationen am Nachmittag, die mit Hilfe von Bodenmessungen in Ballungsräumen gewonnen wurden, setzen meist homogene meteorologische Bedingungen und eine homogene Verteilung der Vorläuferemissionen voraus, da den am Morgen gemessenen $[Kw]/[NO_x]$ -Verhältnissen das am gleichen Meßort auftretende Ozonmaximum am Nachmittag zugeordnet wird. Diese Voraussetzungen sind im allgemeinen jedoch nicht erfüllt.

Ausnahme hiervon stellen die Bodenmessungen von Bilger und Post (56) dar, die den morgendlichen $[Kw] / [NOx]$ -Verhältnissen im Bereich wesentlicher Vorläuferquellen in erster Näherung das am Nachmittag auftretende Ozonmaximum mit Hilfe von Trajektorienberechnungen in demselben Luftpaket zuordnen konnten.

Die mit Hilfe dieser Untersuchungen gewonnenen Beziehungen zwischen den $[Kw] / [NOx]$ -Verhältnissen und der daraus resultierenden maximalen Ozonkonzentration werden meist in Form von Ozon-Isoplethen dargestellt. Diese Isoplethen in Abb.28 sind Linien gleicher Ozonkonzentration, die im Rahmen von Smogkammerexperimenten in Abhängigkeit von definierten Kw- und NOx-Startkonzentrationen unter realitätsnahen Bedingungen gemessen wurden (57).

Bei der Erstellung von Minderungsstrategien geht es insbesondere um die Frage, ob die Reduzierung der Kw- oder der NOx-Emissionen die größte Effektivität im Hinblick auf die Verminderung der Oxidantienbelastung im Bereich von Ballungsräumen besitzt. Die Problematik dieser Frage geht aus den in Abb.28 dargestellten Ergebnissen von Smogkammerexperimenten hervor: Eine Reduzierung der NOx-Startkonzentration in der Smogkammer von 180 auf 80 ppb bewirkt bei konstanter Kw-Konzentration von 500 ppbC eine Zunahme der maximalen Ozonbelastung um 60 ppb, wogegen eine Reduzierung der NOx-Startkonzentration von 60 auf 20 ppb bei einer konstanten Kw-Konzentration von 1000 ppbC eine Verminderung der maximalen Ozonbelastung von nahezu 100 ppb unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in der Smogkammer zur Folge hat.

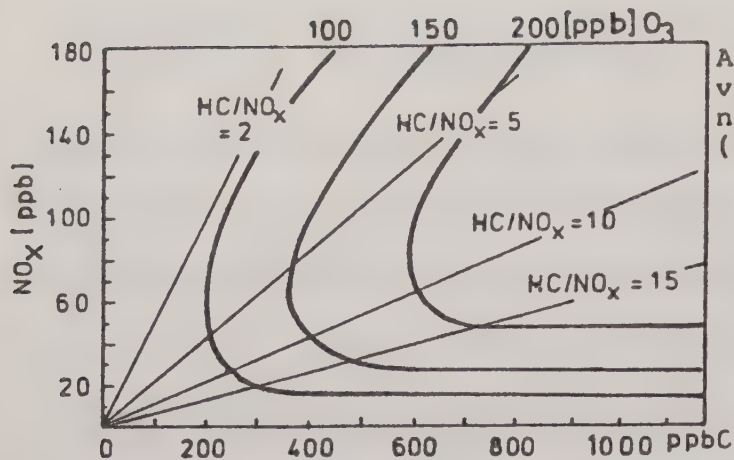


Abb.28 : [O₃] max in Abhängigkeit von Kw- und NO_x-Startkonzentrationen in einem Smogkammerexperiment (nach Bruckmann (57)).

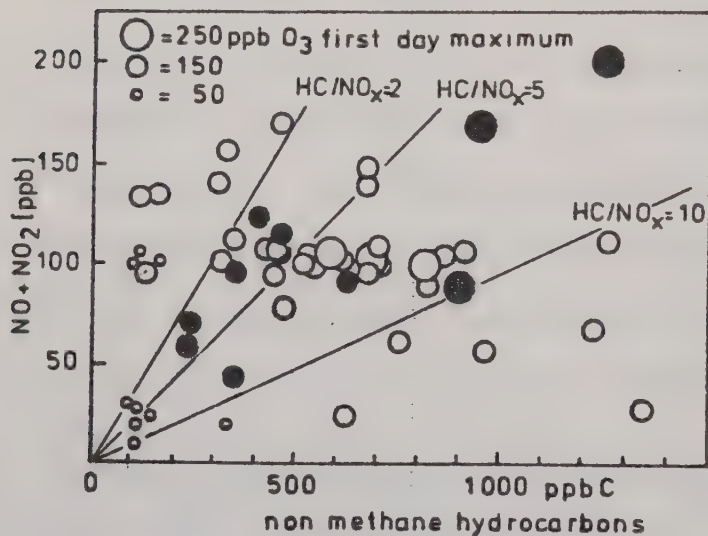


Abb.29 : [O₃] max in Abhängigkeit von Kw- und NO_x-Startkonzentrationen in einem Smogkammerexperiment (nach Schurath (58)).

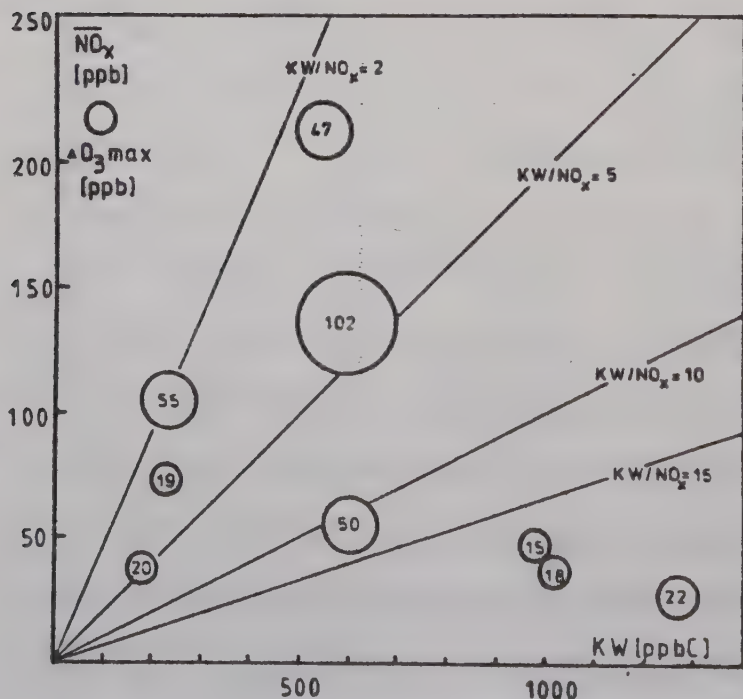


Abb.30 : ΔO₃ max in der verunreinigten Troposphäre im Lee des Rhein-Ruhrbereiches als Funktion der morgendlichen C₂-C₈-Kw- und NO_x-Konzentrationen über den wesentlichen Vorläuferquellgebieten unter für die Oxidantienbildung günstigen meteorologischen Randbedingungen (NO_x = Mittlere NO_x-Konzentration im Kw-Sammelintervall).

Um Informationen über die Minderung der Oxidantienbelastung durch die Reduzierung der entsprechenden Vorläuferemissionen im Rhein-Ruhrbereich zu erhalten, werden im Folgenden die diesbezüglich ausgewerteten Meßergebnisse mit den Resultaten der Smogkammerexperimente von Schurath und Bruckmann (57,58) verglichen. Beide Experimente wurden mit Außenluft im Rhein-Ruhrbereich mit Zusätzen von Kw und NOx unter möglichst realitätsnahen Bedingungen durchgeführt (Abb.28 u. Abb.29) +).

In Abb.30 sind die aus lokal regionaler Produktion stammenden Anteile der über den Leegebieten des Rhein-Ruhrbereiches gemessenen Ozonmaxima ($\Delta[O_3] = [O_3]_{LEE}^{max} - [O_3]_{LUV}$) als Funktion der in der morgendlichen MS im Nahbereich der wesentlichen Vorläuferemittenten gemessenen Kw- und NOx-Konzentrationen dargestellt. Die Zuordnung der in der nachmittäglichen MS über den jeweiligen Leegebieten auftretenden Ozonmaxima zu den in der morgendlichen MS über den Ballungsräumen gemessenen Kw- und NOx-Konzentrationen erfolgte mit Hilfe von Trajektorienberechnungen (siehe Kap.7.3).

Der Vergleich der Meßergebnisse mit den beiden Smogkammerexperimenten zeigt, daß hohe Ozonkonzentrationen im Bereich der $[Kw]/[NOx]$ -Verhältnisse von 2 bis 12 sowohl in den Smogkammern als auch in der MS über dem Meßgebiet auftreten. Darüberhinaus ist die Oxidantienbildung bei $[Kw]/[NOx]$ -Verhältnissen von 12 und höher in den Smogkammern sowie in der verunreinigten Troposphäre des

+) Detaillierte Beschreibungen dieser Experimente finden sich in (57) und (58).

Rhein-Ruhrbereiches weniger effektiv.

Gravierende Unterschiede zwischen den Messungen und den Smogkammerexperimenten treten hinsichtlich des Betrages der Ozonmaxima auf. Wesentliche Ursache für die gegenüber den Messungen um den Faktor 2-4 höheren Ozonmaxima in den Smogkammern dürften die von den atmosphärischen Verhältnissen abweichenden Randbedingungen (Verdünnungsraten, Strahlungsdosis etc.) sein, unter denen die Experimente durchgeführt wurden. Hierdurch werden die Grenzen der Vergleichbarkeit zwischen Experiment und Messung sowie die Übertragbarkeit der Smogkammerexperimente auf atmosphärische Verhältnisse deutlich.

Erste Hinweise im Hinblick auf die Erstellung von Minderungsstrategien zeichnen sich im Vergleich zwischen den Meßergebnissen und den Smogkammerexperimenten ab. Dies betrifft die Voraussetzungen zur Bildung des anthropogenen Ozons, die sowohl in der verunreinigten Troposphäre über dem Meßgebiet als auch im simulierten Photosmog der Kammerexperimente im Bereich der $[Kw]/[NOx]$ -Verhältnisse von 2-12 besonders effektiv sind.

Die Reduzierung der Kw- und NO_x-Emissionen müßte dahingehend erfolgen, daß die morgendlichen $[Kw]/[NOx]$ -Verhältnisse nicht im Bereich der für die Oxidantienbildung günstigen $[Kw]/[NOx]$ -Verhältnisse liegen.

7.8 OZON- UND NO₂-MASSENFLÜSSE IN DER MS IM LEE DES RHEIN-RUHRBEREICHES

Für die Berechnung von Schadstoffbilanzen sowie für Modellrechnungen, die Bildung und Transport von Luftverunreinigungen im Meso- und synoptischen Scale untersuchen, sind quantitative Informationen nicht nur über die Menge der emittierten primären Schadstoffe eines Ballungsraumes sondern auch über die Menge der sich daraus bildenden sekundären Komponenten in der MS von grundlegender Bedeutung.

Ziel dieser Untersuchungen war es daher, neben den Berechnungen von NO₂-Massenflüssen, die Menge des 'anthropogenen' Ozonanteils abzuschätzen, die aus den Vorläuferemissionen des Ruhrgebietes und des Köln-Bonner Raumes im photochemischen Reaktionsmechanismus in der MS im Tagesverlauf während typischer Oxidantienwetterlagen gebildet wird.

Zu diesem Zweck wurden die Netto-Massenflüsse des NO₂ und des Ozons durch eine Querschnittsfläche in der MS im Lee der jeweiligen Ballungsräume nach Gl.8 berechnet:

$$8 \quad F_j = \sum_{i=1}^n \Delta C_{(y,z)_i} v \cos \theta_{(y,z)_i} \Delta y \Delta z$$

F = Netto-Massenfluß

j = NO₂, O₃

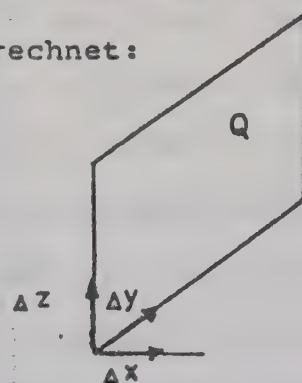
i = Flächenelement y x z

n = Anzahl der Flächenelemente der Querschnittsfläche Q

ΔC = $C_{j,LEE} - C_{j,LUV}$ im Flächenelement

θ = Winkel zwischen Windrichtung +) und Flächenelement

v = Windgeschwindigkeit +)



+) Die Vertikalverteilung des Windvektors wurde aus Pilotballonaufstiegen sowie aus den Radiosondenmessungen des DWD in Essen bestimmt.

Den Berechnungen liegen die im Lee der Ballungsräume in der nachmittäglichen MS gemessenen Vertikalschnitte der NO₂- und Ozonkonzentration zugrunde (siehe z.B. Abb.16, S.54). Da die NO₂- und Ozonvorbelastung im Luv des jeweiligen Ballungsraumes in nur einer Höhe gemessen wurde, wird diese Verteilung als über die gesamte Querschnittsfläche im Luv homogen verteilt angenommen. Diese Annahme ist durch die homogenen Vertikalverteilungen der Ozonkonzentration im Luv des Rhein-Ruhrbereiches gerechtfertigt (siehe Abb.21, S.51, Vertikalprofil u).

Die obere Begrenzung der zu den Berechnungen verwendeten Querschnittsflächen stellt die obere Grenze der Mischungsschicht dar. Es gelangten nur diejenigen Vertikalschnitte zur Auswertung, in denen die NO₂-und Ozonverteilungen eine abgeschlossene 'urbane Abluftfahne' erkennen ließen. Sofern ein Flächenelement nicht mit einem gemessenen Konzentrationswert besetzt war, wurde der fehlende Wert durch ein Mittel der Konzentrationen der benachbarten Flächenelemente gebildet.

In Tab.6a sind die nach Gl.8 berechneten Netto-Ozonmassenflüsse, die aus den jeweiligen Vertikalschnitten im Lee des Ruhrgebietes und des Köln-Bonner Raumes gemessen wurden, zusammengestellt. Der Ozonmassenfluß schwankt zwischen 17 und 50 t/h und erreicht am 20.5. 81 in 100-120 km Leedistanz vom Ruhrgebiet Maximalwerte. Diese Variabilität des Ozonmassenflusses ist aufgrund der stark variierenden Ozonbildungszeiten in der MS plausibel (siehe Kap.7.5).

Die Orts-und Zeitabhängigkeit des Ozonmassenflusses geht aus den Resultaten einer diesbezüglichen Modellrechnung von

TAB. 6a: Netto- NO₂- und Ozonmassenflüsse (FNO₂, FO₃) im Lee des Rhein-Ruhrbereiches

Leebereiche	Datum	FO ₃ [t h ⁻¹]	FNO ₂ [t h ⁻¹]	Zeit MEZ	VF [m ² s ⁻¹]	Höhe der MS [km]	Strecke	Distanz vom Ballungsraum +) [km]
Ruhrgebiet	20.5.81	50	22	13:30- 15:00	15	1.8	Grossringe/ Neunkchn.	130
	27.8.81	18	26	16:10- 17:50	8	2.8	Stadtlohn/ Ostbevern	60
	5.8.81	39	32	16:10- 17:10	8	2.8	Wesel/Recken	30
Köln/Bonn	4.8.81	33	-	15:00- 16:13	3	1.6	Gelsdorf/ Oberauehem	40

+)Die Entfernungsangaben beziehen sich im Fall der Messungen im Lee des Ruhrgebietes auf die Linie Dortmund-Oberhausen-Duisburg, im Falle der Messungen im Lee des Köln-Bonner Raumes auf die Linie Stadtmitt Köln-Bonn.

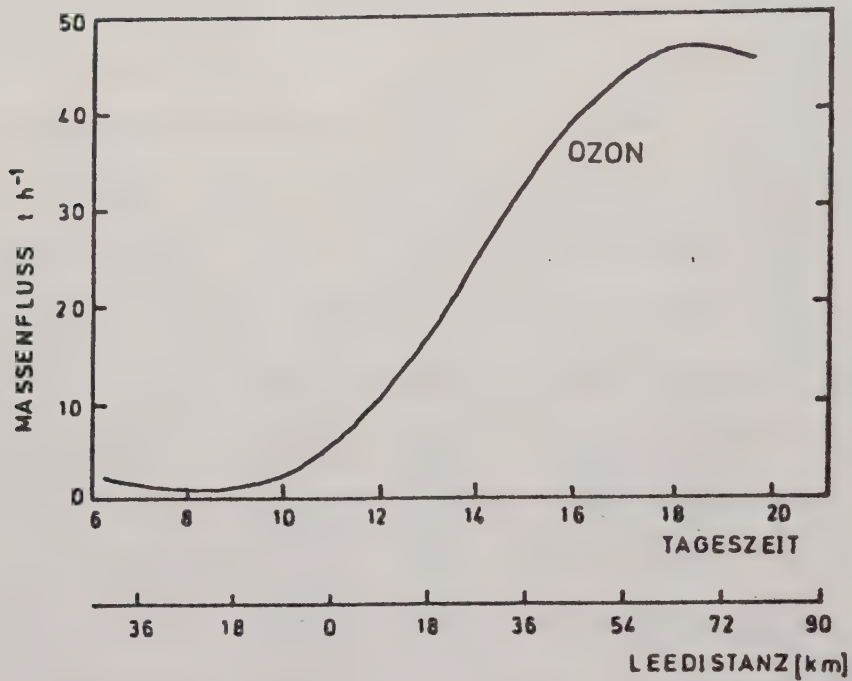


Abb.31 : Orts- und Zeitabhängigkeit des Ozonmassenflusses in der MS im Lee des Ballungsraumes Groß-London nach einer Modellrechnung von Derwent (52).

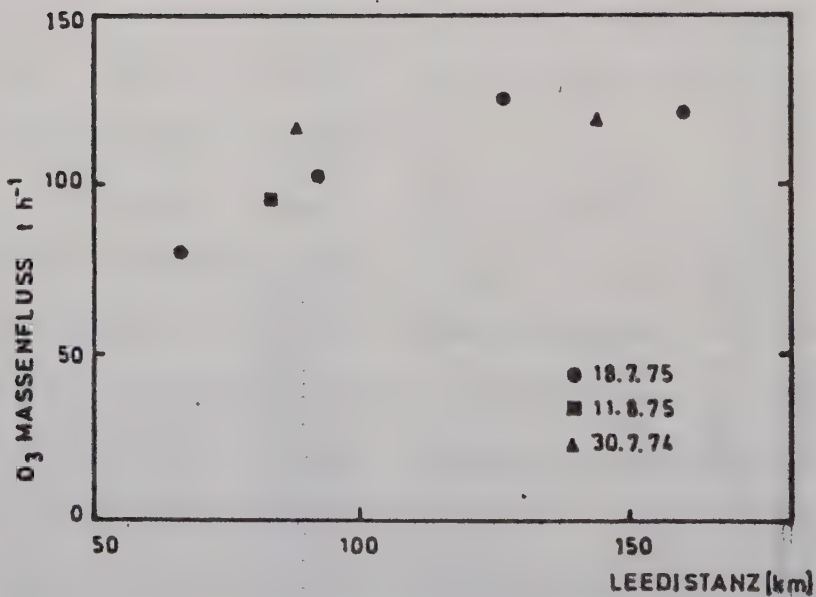


Abb.32 : Netto-Ozonmassenflüsse in der nachmittäglichen MS im Lee von St.Louis(59).

Derwent (52) in Abb.31 für den Großraum von London sowie aus den in Abb.32 dargestellten Ergebnissen auf der Grundlage von Messungen durchgeführten Flußberechnung für St.Louis ebenso hervor (59).

Die Integration der Ozonmassenflüsse über die Zeit ergibt in erster Näherung die Ozonmenge, die pro Tag (d) unter den für die Oxidantienbildung günstigen Bedingungen in der MS aufgrund der anthropogenen Vorläuferemissionen in den jeweiligen Ballungsräumen gebildet wird.

Unter der Annahme eines mittleren Ozonmassenflusses von 35 t/h im Zeitraum von 5 h im Lee des Ruhrgebietes +) ergibt sich unter den für die Oxidantienbildung günstigen meteorologischen Bedingungen eine Netto-Ozonproduktion von 175 t/d im Zeitraum von 13:00-18:00 MEZ.

Für St.Louis ergibt sich vergleichsweise eine Netto-Ozonproduktion von 500 t/d. Im Vergleich zu den Ozonmassenflüssen ist der NO₂-Massenfluß weniger variabel und nimmt mit zunehmender Entfernung zum Ballungsraum ab. Die Beträge liegen zwischen 22 und 32 t/h und damit generell unter den in den jeweiligen Luftreinhalteplänen des Ruhrgebietes (Summe der als NO₂ ausgewiesenen NO_x-Emissionen in den Erhebungsgebieten Ruhrgebiet West, Mitte und Ost) angegebenen Wert von 38 t/h. Dieser Wert stellt jedoch nur eine grobe Näherung dar, da die Jahresemissionen auf Emissionen pro Stunde umgerechnet wurden und damit beispielsweise Emissionsrhythmen nicht berücksichtigt werden. Messungen mit einem Korrelations-

+)Aus Abb.26 ergibt sich eine mittlere Bildungszeit des 'anthropogenen' Ozons von 5 h im Zeitraum von 8:00-14:00 MEZ an den betreffenden Meßtagen (siehe Kap.7.5).

spektrometer (COSPEC) von Beilke (60) in einer Leedistanz <30 km ergaben NO₂-Massenflüsse von 34-51 t/h +).

Die mit zunehmender Distanz und Transportzeit der NO_x-Emissionen abnehmenden NO₂-Massenflüsse, die aus den gemessenen Vertikalschnitten berechnet wurden, deuten darauf hin, daß in der MS bereits NO₂-Abbau- und Umwandlungsprozesse stattgefunden haben, da auch diese NO₂-Massenflüsse unter den von Beilke gemessenen Werten liegen. Unter der Berücksichtigung der jeweiligen Transportzeiten der NO_x-Emissionen und der 'Richtigkeit' der Emissionsrate ergeben sich NO₂-Abbauraten von 0.07-0.19 h⁻¹ (Tab.6b). Sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den auf der Grundlage der Tracermethode ermittelten NO_x-Abbauraten von 0.19 ± .11 h⁻¹ (siehe Kap.7.3).

Tab.6b: NO₂-Massenflüsse (FNO₂), Emissionsraten, Transportzeiten und Abbauraten (k_p) im Lee des Ruhrgebietes

Datum	Emissionsrate ++)	FNO ₂	Tr. Zeit	k _p
	t h ⁻¹	t h ⁻¹	h	h ⁻¹
20.5.81		22	4	0.14
5.8.81	38	32	4.5	0.19
27.8.81		26	9	0.07
20.-22.5.1980		34-51 +)		

+) COSPEC-Messungen von Beilke (60).

++) lt. Angaben der Luftreinhaltepläne Ruhrgebiet West, Mitte und Ost (21, 23, 24)

+)Entfernungsangabe bzgl. der Linie
Dortmund-Oberhausen-Duisburg

7.9 ABHÄNGIGKEIT DER OZONMAXIMA IN DER MS VON METEOROLOGISCHEN PARAMETERN

Die Abhängigkeiten der an bodennahen Meßstellen gemessenen Ozonmaxima von meteorologischen Parametern wurden für den Rhein-Ruhrbereich mit Hilfe von Korrelations- und Regressionsanalysen von Muschalik (61) und Bruckmann (62) untersucht. Da die an einem bodennahen Meßort registrierten Ozonmaxima weder mit den in der MS in den Leebereichen gemessenen maximalen Ozonkonzentrationen übereinstimmen noch die Ozonvorbelastung des Ballungsraumes berücksichtigt wurde, sind diese Untersuchungen im Hinblick auf den Einfluß der meteorologischen Variablen auf den aus regionalen Vorläuferemissionen gebildeten Ozonanteil in den Leegebieten nur in geringerem Maße aussagekräftig.

Erste Zusammenhänge zwischen den in der MS im Lee des Köln-Bonner Raumes gemessenen Ozonmaxima, der Mischungsschichthöhe, der relativen Topographie (1000-850 mb) und den Tagesmaxima der bodennahen Temperatur wurden von Fricke (36) untersucht. Hierbei wurde jedoch nicht die Ozovorbelastung im Luv des Ballungsraumes berücksichtigt. In der Untersuchung wurde keine signifikante Korrelation zwischen den Ozonmaxima und der Mischungsschichthöhe gefunden, jedoch ist die relative Topographie (1000-850 mb) sowie die Tagesmaximumtemperatur mit der maximalen Ozonkonzentration in der MS während typischer Oxidantienwetterlagen signifikant miteinander korreliert.

Ziel dieser Analyse war es, insbesondere Informationen über die Abhängigkeit des aus regionaler Produktion stammenden Anteils der in der MS über den betreffenden Lee-

gebieten der Ballungsräume gemessenen Ozonmaxima von meteorologischen Parametern zu erhalten. Hierzu wurde während typischer Oxidantienwetterlagen der Zusammenhang zwischen dem aus regionaler Produktion des Rhein-Ruhrbereiches (ΔO_3) +) und folgenden meteorologischen Parametern untersucht:

a) Globalstrahlungsdosis

Da eine ausreichende Intensität und Dosis der Strahlungsflußdichte besonders im Wellenlängenbereich von 280-400 nm eine notwendige Voraussetzung für den Ablauf und den Erhalt des photochemischen Reaktionsmechanismus der Oxidantienbildung in der verunreinigten Troposphäre darstellt, ist ein Zusammenhang zwischen ΔO_3 und der Globalstrahlungsdosis zu erwarten (siehe Kap.2.0 und Kap.8.0). Die Globalstrahlungsdosis wurde aus den Bodenmessungen im Meßgebiet und der Transportzeit des Luftpaketes von dem Zeitpunkt der Aufnahme der Vorläuferemissionen am Morgen über dem jeweiligen Ballungsraum und dem Zeitpunkt der Messung am Nachmittag in der MS über den betreffenden Leegebieten in erster Näherung mit Hilfe von Trajektorienanalysen berechnet (siehe Kap.7.3) ++).

b) Mischungsschichthöhe

Die maximal mögliche Höhe der vertikalen Durchmischung in der MS wurde aus den gemessenen Vertikalprofilen bestimmt (siehe Kap.7.2.3). Hierdurch sollte der Einfluß der Obergrenze des zur Verfügung stehenden Mischungsvolumens auf die Ozonmaxima deutlich werden.

c) Lufttemperatur in Flughöhe und Tagesmaxima der bodennahen Temperatur in den jeweiligen Leegebieten

Verschiedene Analysen, die mit Hilfe von partiellen und multiplen Korrelations- und Regressionsverfahren den Zusammenhang von meteorologischen Variablen mit den am Boden gemessenen Ozonmaxima untersuchen, zeigen einen signifikanten Zusammenhang zwischen den bodennahen Tagesmaxima der Temperatur und den Ozonmaxima. Dieser Zusammenhang wird als eine Folge der Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionen im Mechanismus der Oxidantienbildung angesehen.

Im Hinblick darauf wird der Zusammenhang zwischen ΔO_3 und den simultan zu den Ozonmaxima gemessenen Lufttemperaturen untersucht.

+) Differenz zwischen der Ozonvorbelastung im Luv des jeweiligen Ballungsraumes und den Ozonmaxima in der MS im Lee.

++) Die Globalstrahlungssumme verhält sich nach Bahe (64) in erster Näherung proportional zur NO_2 -Photolyse rate.

d) Mittlere Windgeschwindigkeit in der MS

Die Windgeschwindigkeit in der MS ist eine wesentliche Einflußgröße aller Ausbreitungs-, Mischungs- und Verdünnungsvorgänge in der MS. Zur Untersuchung dieser Einflüsse auf O₃ wurde die mittlere Windgeschwindigkeit in der nachmittäglichen MS im Lee des Rhein-Ruhrbereiches aus Pilotballonaufstiegen im Meßgebiet und aus den Radiosondenaufstiegen des Deutschen Wetterdienstes bestimmt und ihr Zusammenhang mit Δ O₃ untersucht.

e) Ventilationsfaktor

Der Ventilationsfaktor ist als Produkt zwischen der Mischungsschichthöhe und der mittleren Windgeschwindigkeit definiert (siehe Kap.7.2.3).

Eine vorwiegend stabil/neutrale Schichtung kennzeichnete den Zustand der unteren Troposphäre während der Messungen an den betreffenden Tagen (siehe Kap.7.2.3, Abb.18: Profile g-1, Abb.19: Profil m, Abb.20: Profile q,r).

Zur Analyse des Zusammenhangs zwischen Δ O₃ und meteorologischen Variablen wurde der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman herangezogen (63). Die Verwendung von r_s als verteilungsfreies Abhängigkeitsmaß ist im Zusammenhang mit dieser Untersuchung angezeigt, da aufgrund der geringen Datenbasis Informationen über die jeweiligen Häufigkeitsverteilungen von Δ O₃ und den meteorologischen Variablen nicht vorliegen.

Signifikante Zusammenhänge treten zwischen Δ O₃ und der bodennahen Maximaltemperatur, der mittleren Windgeschwindigkeit in der MS sowie dem Ventilationsfaktor auf. Die Globalstrahlungsdosis, die Mischungsschichthöhe sowie die Temperatur in Flughöhe sind nicht signifikant mit Δ O₃ korreliert (Tab.7 und Abb.33).

Der ausgeprägte signifikante negative Zusammenhang zwischen O₃ und der Windgeschwindigkeit sowie dem Ventilationsfaktor zeigt, daß diese Variablen offenbar einen we-

sentlichen Einfluß auf die Akkumulation des aus regionalen Vorläuferemissionen stammenden Ozons und die Effizienz der Ozonbildung im photochemischen Reaktionsmechanismus besitzen.

Tab.7 : Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman (r_s) als verteilungsfreies Abhängigkeitsmaß zwischen Δ^{03} und meteorologischen Variablen

	GD	MH	Th	Tmax	v	VF
r_s	-0.09	+0.10	+0.17	+0.60	-0.82	-0.85
α	-	-	-	xx	xxx	xxx

- GD = Globalstrahlungsdosis [Joule cm⁻²]
($\sum$ GD in der Transportzeit)
- MH = Mischungsschichthöhe [m]
- Th = Temperatur in Flughöhe [°C]
- Tmax = Tagesmaximum der bodennahen Lufttemperatur [°C]
- v = Mittlere Windgeschwindigkeit in der MS [m s⁻¹]
- VF = Ventilationsfaktor v x MH [m² s⁻¹]
- : nicht signifikant ($\alpha > 0.05$)
- xx : $\alpha = 0.025$
- xxx : $\alpha = 0.001$

Dies wird durch entsprechende Modellrechnungen von Derwent (52) bestätigt, der unter anderem die Abhängigkeit der Maximalkonzentrationen sekundärer Luftverunreinigungen von meteorologischen Variablen im Lee des Großraumes London untersucht. So nimmt das Ozonmaximum im Lee des Großraumes London bei einer Zunahme der mittleren

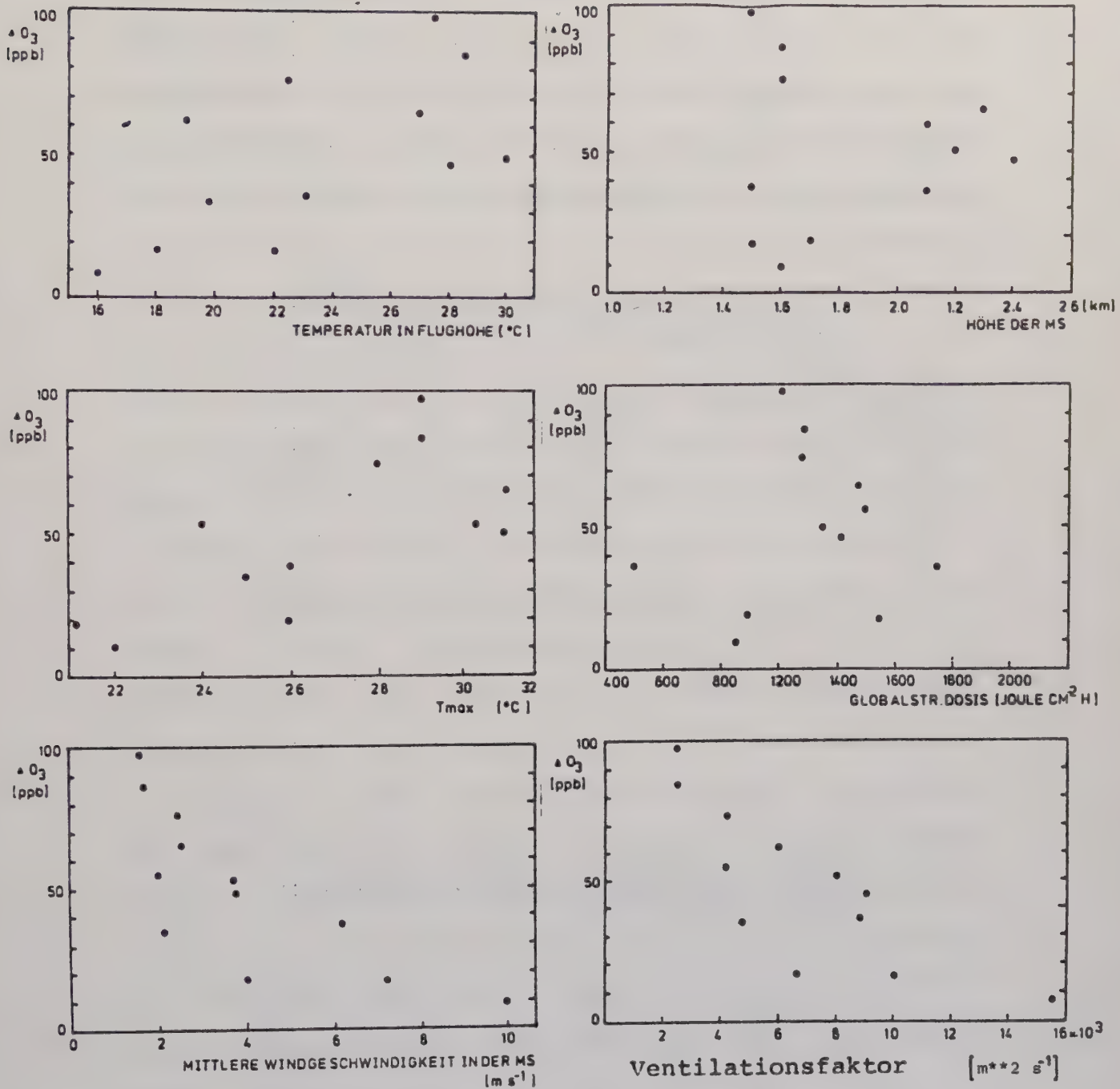


Abb.33 : ΔO_3 als Funktion verschiedener meteorologischer Variabler.

Windgeschwindigkeit in der MS von 1m/s auf 5m/s um 132 ppb ab, während beispielsweise die Erhöhung der bodennahen Maximaltemperaturen von 20 °C auf 30 °C aufgrund der Temperaturabhängigkeit photochemischer Reaktionen nur eine Zunahme von 27 ppb bewirkt (Tab.8 und Tab.9).

Tab.8 : Einfluß der Windgeschwindigkeit auf die Maximalkonzentrationen sekundären Luftverunreinigungen im Lee des Großraumes von London nach einer Modellrechnung von Derwent (52).

Mittlere Windgeschwindigkeit	Charakteristische Transportzeit	Ozon	PAN
[m/s]	[h]	[ppb]	[ppb]
1.0	13.9	197	8.0
2.4	5.8	103	2.4
5.0	2.8	65	0.8

Tab.9 : Einfluß der bodennahen Tagesmaximaltemperatur auf die Maximalkonzentrationen von sekundären Luftverunreinigungen im Lee des Großraums London nach einer Modellrechnung von Derwent (52).

T max	Ozon	PAN
°C	ppb	ppb
15	80	3.7
20	90	2.8
25	104	2.4
30	117	1.9

Um Hinweise auf den Einfluß der Temperatur auf die photochemischen Reaktionsabläufe zu erhalten, wurden

die in Flughöhe simultan zu den Ozonmaxima gemessenen Temperaturen mit ΔO_3 korreliert. Wie Tab.7 und Abb.33 zeigen, bestehen zwischen ΔO_3 und der Temperatur in Flughöhe keine signifikanten Zusammenhänge, was auf einen gegenüber der Windgeschwindigkeit geringeren Einfluß dieser Variablen auf ΔO_3 hindeutet. Auffällig ist dagegen noch die noch signifikante positive Korrelation zwischen der bodennahen Maximaltemperatur und ΔO_3 .

Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den statistischen Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen Ozonmaxima und meteorologischen Parametern an bodennahen Meßstellen von Bruckmann et al. (62), die als wesentlichste meteorologische Einflußgröße die Tagesmaxima der bodennahen Temperatur gefolgt von Sonnenscheindauer und Windgeschwindigkeit fanden. Die Untersuchung dieser Arbeit zeigte jedoch, daß der enge Zusammenhang zwischen den Temperatur- und Ozonmaxima weder auf die Korrelation der Ozonmaxima mit strahlungsreichen Tagen noch auf die Temperaturabhängigkeit photochemischer Reaktionen allein zurückgeführt werden kann. Partielle Korrelationsrechnungen von Muschallik (61) bestätigen einen vom Strahlungsanteil unabhängigen, signifikanten Restkorrelationsanteil der bodennahen Ozonmaxima mit den Tagesmaximumtemperaturen.

Die Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen dieser Untersuchungen und den statistischen Analysen der Zusammenhänge zwischen den bodennahen Ozonmaxima und meteorologischen Variablen dürften insbesondere darauf zurückzuführen sein, daß die an einem Meßort auftretenden Ozonmaxima nicht mit den Ozonmaxima in der MS übereinstimmen und die Ozonvorbelastung des jeweiligen Ballungsraumes in der

statistischen Analyse nicht berücksichtigt wird.

7.10 VERTIKALVERTEILUNG DER NO₂-PHOTOLYSENFREQUENZ

Die Bildung des 'anthropogenen' Ozons verläuft in der Troposphäre ausschließlich über den Prozeß der NO₂-Photolyse. Die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstante dieses Prozesses (Photolysefrequenz , j_{NO_2}) ist sowohl für die Chemie des troposphärischen Ozonhaushaltes als auch für die Bildung des Ozons im Photosmog von grundlegender Bedeutung (64).

NO₂- Photolysefrequenzen können mit Hilfe der aktinischen, volumetrischen Strahlungsflußdichte (j), des Absorptionsquerschnitts (a), der Quantenausbeute (q) und des Zenithwinkels (z) nach Gl.8 berechnet werden (64).

$$j_{\text{NO}_2}(z) = \int_{\lambda=250\text{nm}}^{\lambda=420\text{nm}} j(z, \lambda) \times a(\lambda) \times q(z)$$

λ =Wellenlänge

Direkte Messungen der NO₂-Photolysefrequenz werden durch Verwendung von NO₂-Aktinometern in der bodennahen Atmosphäre durchgeführt (33,64).

Verschiedene Sensitivitätsanalysen photochemischer Ausbreitungsmodelle deuten darauf hin, daß die Ozonbildung in der verunreinigten Troposphäre besonders von den j_{NO_2} -Variationen beeinflusst wird (65,66).

In den meisten Modellen dieser Art wird j_{NO_2} in der MS als höhenkonstant angenommen, was im Widerspruch zu den wenigen Messungen der Höhenverteilung der aktinischen Strahlungsflußdichte von Brunner (67) sowie von Messungen im Bereich des Los-Angeles-Beckens steht (68). Im Gegensatz zu diesen Messungen fanden Dickerson et al.(69) keine aus-

geprägten Gradienten in der $j\text{NO}_2$ - Höhenverteilung in der unteren Troposphäre.

Die Modellrechnungen von Peterson (70) zeigen, daß die Vertikalverteilung von $j\text{NO}_2$ in der verunreinigten Troposphäre einen deutlich ausgeprägten Gradienten besitzt. Die Einflüsse meteorologischer Variabler sowie besonders der Aerosolkonzentration und -größenverteilung auf die Photolysefrequenzen können noch nicht hinreichend genau berechnet werden (64).

Aufgrund der bestehenden Diskrepanzen hinsichtlich der $j\text{NO}_2$ -Verteilung in der verunreinigten Troposphäre verfolgten die Messungen das Ziel, mehr Informationen über die Vertikalverteilung von $j\text{NO}_2$ sowie über den Einfluß von meteorologischen Variablen auf das Raum-Zeitverhalten von $j\text{NO}_2$ in der MS unter Photosmog-Bedingungen zu erhalten.

7.10.1 DURCHFÜHRUNG UND PROBLEMATIK DER MESSUNGEN

Die $j\text{NO}_2$ -Messungen erfolgten indirekt durch die Messung der aktinischen Strahlungsflußdichte im UVA-Wellenlängenbereich von 330-400 nm durch ein Radiometer (UV103, MACAM). Das Radiometer mißt die auf eine horizontale Einheitsfläche einfallende aktinische Strahlungsflußdichte.

Der Detektor der Gerätes besteht aus einer GeAs-Photodiode, die ein zur einfallenden Strahlungsflußdichte proportionales Signal erzeugt, das verstärkt und mittels eines Schreibers registriert wird. Durch die Verwendung einer Streuscheibe als Filtervorsatz konnte die Abhängigkeit des Meßsignals vom Kosinus des Zenithwinkels beseitigt werden. Zur Bestimmung der NO_2 -Photolysefrequenzen erfolgte die Kalibrierung des Gerätes mit einem NO_2 -Aktinometer, das die

direkte Messung von $j\text{NO}_2$ in der bodennahen Atmosphäre erlaubt. Aufgrund der Geometrie des Aktinometers, das die über alle Raumwinkel integrierte, auf ein NO_2 -Molekül einwirkende Strahlungsflußdichte berücksichtigt, wurde während der Kalibrierung in der bodennahen Atmosphäre der Meßkopf des Radiometers parallel zur Messung der direkten einfallenden Strahlungsflußdichte ($F_{\downarrow}$) ausgerichtet. Zur Erfassung der rückgestreuten Strahlungsflußdichte sowie des Albedoanteils ($F_{\uparrow}$) wurde der Meßkopf danach um 180 Grad gedreht.

In Abb.34 ist der Zusammenhang zwischen $j\text{NO}_2$ und der Summe der Strahlungsflußdichten ($F_{\uparrow} + F_{\downarrow}$) in der bodennahen Atmosphäre und in einer Smogkammer dargestellt.

Der Vergleich zwischen der Filtercharakteristik des UVA-Filters und dem für die bodennahe Atmosphäre von Peterson (70) berechneten Photodissoziationsspektrums des NO_2 -Moleküls belegt aufgrund der ähnlichen Lage der Maxima die Eignung des Filters von $j\text{NO}_2$ (Abb.35).

Zur Messung von Vertikalverteilungen nimmt das Flugzeug in jedem Meßniveau eine horizontale Lage ein, die vom Piloten während des Meßvorgangs mit Hilfe des künstlichen Horizonts eingehalten wird.

Aufgrund der Abhängigkeit der NO_2 -Photolysefrequenz von der volumetrischen Strahlungsflußdichte wurde der Meßkopf des Radiometers während der Messung wechselweise an der Ober- und Unterseite des Flugzeuges horizontal angebracht.

Untersuchungen bei wolkenlosem Himmel hinsichtlich des Einflusses der Schwankungen des Flugzeuges um die horizontale Lage auf das Meßsignal sowie möglicher signifikanter Änderungen der Strahlungsflußdichteverteilung zeigten, daß

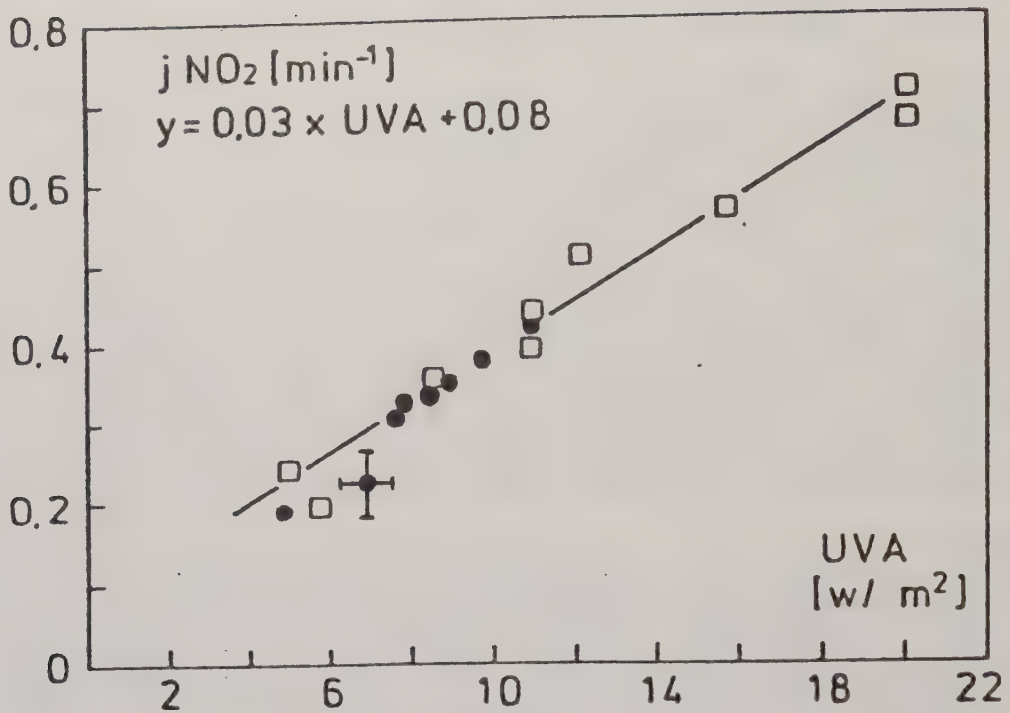


Abb.34 : Zusammenhang zwischen Strahlungsflußdichte des UVA-Filters ($F_{\downarrow} + F_{\uparrow}$) und der NO_2 -Photolysefrequenz in der bodennahen Atmosphäre ● und in einer Smogkammer □ .

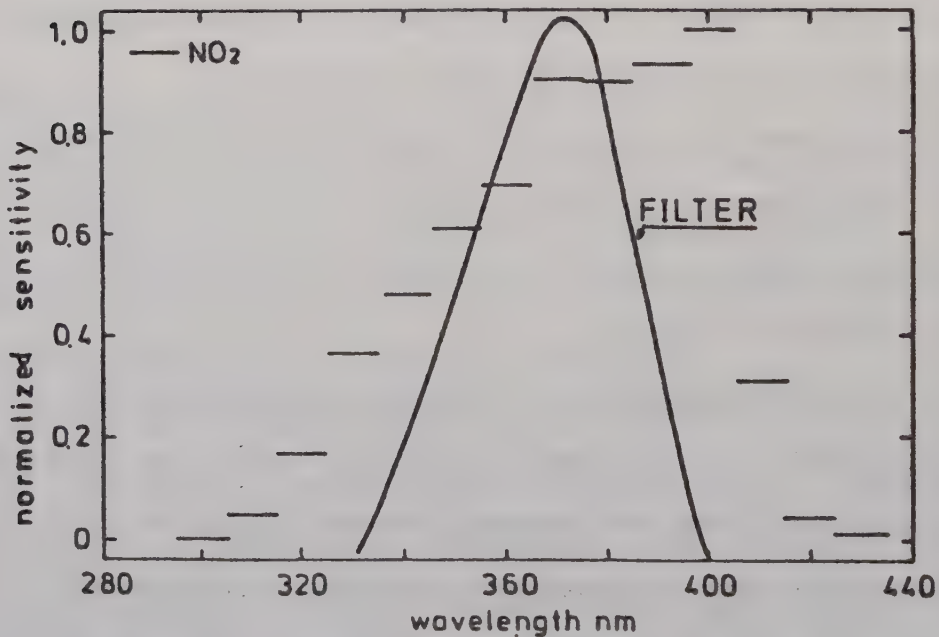


Abb.35 : NO_2 -Photodissoziationspektrum in der bodennahen Atmosphäre nach Peterson (70) und Filtercharakteristik des UVA-Filters.

diese Meßanordnung zur Durchführung dieser Messungen geeignet ist. Weitere Kenngrößen des Radiometers sind in Tab.1 zusammengestellt.

7.10.2 MESSERGEBNISSE

Die volumetrische aktinische Strahlungsflußdichte und damit auch $j\text{NO}_2$ wird in der Atmosphäre von der spektralen Intensitätsverteilung der extraterrestrischen solaren Strahlung, der Absorption von Gasen und Aereosolen, von der Streuung an Luftmolekülen und Aerosolen, dem Albedo der Erdoberfläche sowie vom Zenithwinkel der Sonne und von Art und Verteilung der Bewölkung bestimmt (70).

7.10.2.1 VERTIKALVERTEILUNG VON $j\text{NO}_2$ IN DER WOLKENFREIEN ATMOSPHERE

In Abb.36 sind die aus den mit dem UVA-Filter gemessenen Höhenprofile der Strahlungsflußdichten ($F\downarrow + F\uparrow$) und der Kalibrierfunktion berechneten Vertikalprofile der NO_2 -Photolysefrequenz dargestellt.

Die $j\text{NO}_2$ -Höhenprofile weisen in den unteren 2.4 km der Troposphäre einen deutlichen Gradienten auf, der in gering verunreinigten Luftmassen (Profil G) und bei großen Zenithwinkeln (Profil A) in der wolkenfreien Atmosphäre am schwächsten ausgeprägt ist (vgl. auch mit Abb.37).

Darüberhinaus fallen die strukturellen Unterschiede zwischen den Höhenprofilen auf. Bei nahezu gleichen Zenithwinkeln können Unterschiede zwischen den $j\text{NO}_2$ -Vertikalverteilungen bis zu 20% auftreten (vgl. Profil B mit Profil C).

Die maximale Abschwächung und damit der stärkste Gradient

im jNO₂- Höhenprofil wurde am 6.8.1981 in den unteren 3 km der verunreinigten Troposphäre gemessen (Profil B). Der Zustand der Atmosphäre in diesem Höhenbereich ist durch eine stabile Schichtung mit Inversionen in 0.4 und 2.8 km Höhe ü. Gnd. sowie einer im Vergleich zu den anderen Tagen stark erhöhten NO_x-Belastung unterhalb der bodennahen Inversion gekennzeichnet (siehe Abb.37). Darüberhinaus fällt die gegenüber den anderen Profilen hohe relative Feuchte und die hohe Ozonbelastung im Höhenintervall von 0.4-2.8 km ü.Gnd. auf. Die Aerosolkonzentrationen in den bodennahen Luftschichten waren während dieser Messungen im Vergleich zu den anderen Tagen stark erhöht (Tab.10) +).

Der ausgeprägteste Gradient im jNO₂-Vertikalprofil wurde am 4.8.1981 im Höhenintervall von 0.1 - 1.0 km ü. Gnd. gemessen (Profil F). Im Gegensatz zu Profil B betrug die relative Feuchte nur unterhalb von 1 km Höhe 70-90 %. Die NO_x- und Ozonbelastung ist im Vergleich zum Profil B geringer, jedoch ist der Aerosolgehalt in den bodennahen Luftschichten sehr hoch und kommt als wesentliche Ursache für den ausgeprägten Gradient in Betracht. Dies steht im Einklang mit Modellrechnungen von Peterson (73), in denen eine Erhöhung der Aerosolmenge in den unteren 3 km der ver-

+)Die in Tab.10 angegebenen Aerosolkonzentrationen wurden aus der Normsichtweite und der relativen Feuchte unter der Annahme einer typischen urbanen Aerosolgrößenverteilung nach Hänel (71) und Middleton (72) berechnet und sind als Näherungswerte zur Abschätzung der Größenordnung anzusehen.

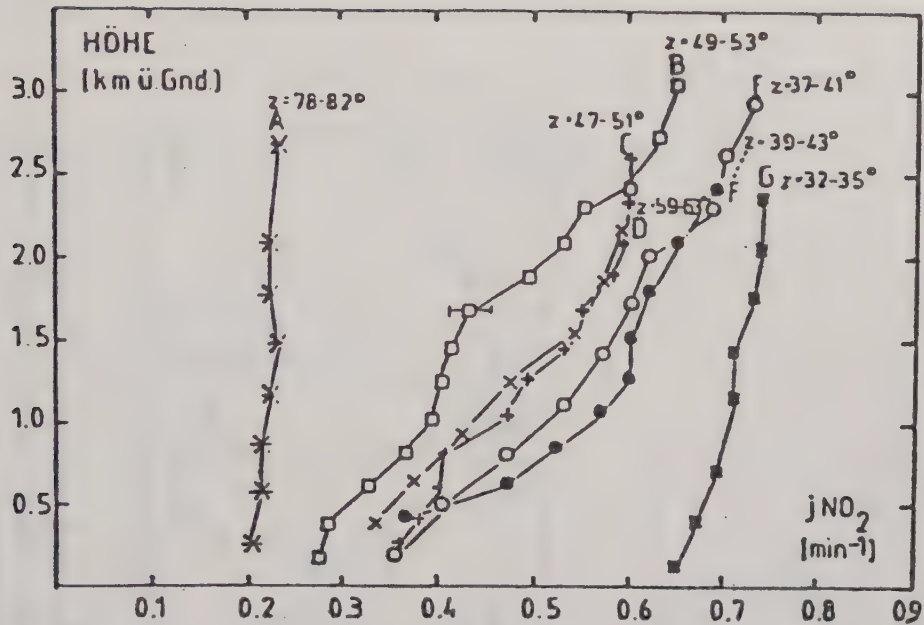


Abb.36 : Vertikalverteilung von $j\text{NO}_2$ in Abhängigkeit vom Zenithwinkel(z) in wolkenfreier Atmosphäre.

Tabelle 10! Aerosolkonzentrationen in der bodennahen Atmosphäre während der Strahlungsmessungen (siehe Text)

Profil	Aerosolkonzentration
	n/cm^3
A	6×10^3
B	2×10^4
C	4×10^3
D	1×10^4
E	2×10^3
F	3×10^4
G	$< 10^3$

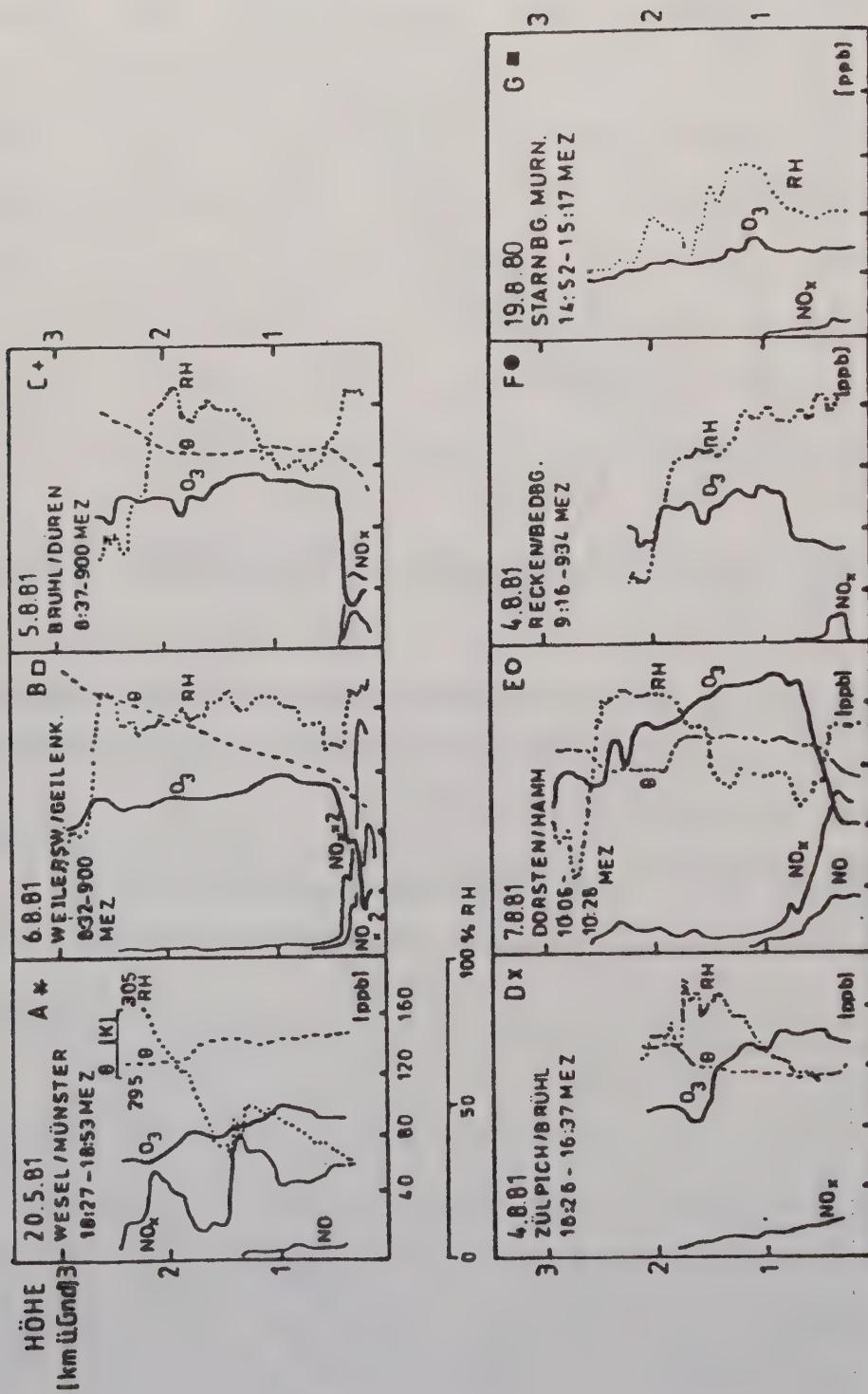


Abb.37 : Meteorologische Randbedingungen in der unteren Troposphäre sowie die Vertikalverteilung der NO_x - und Ozonkonzentration während der Strahlungsmessungen.

unreinigten Troposphäre bei sonst konstanten Randbedingungen zu einer Verschärfung des Gradienten in der jNO₂-Vertikalverteilung führt (siehe Kap 7.6.3).

7.10.2.2 DER EINFLUSS VON WOLKEN AUF DIE $j\text{NO}_2$ -VERTEILUNG

In Abb.38 sind die während partieller Bedeckung gemessenen $j\text{NO}_2$ -Höhenprofile dargestellt.

Starke Variabilität kennzeichnet das Profil J, das bei unterschiedlicher und rasch wechselnder Bewölkung in gering verunreinigten Luftmassen gemessen wurde. Besonders auffällig sind die im Vergleich zur wolkenlosen Atmosphäre bei ähnlichen Zenithwinkeln auftretenden Maximalwerte von $j\text{NO}_2$, die immer dann gemessen wurden, wenn keine Abschattung der Sonne durch Wolken erfolgte. Diese hohen Photolysefrequenzen sind in erster Linie auf das Albedo von Wolkenoberflächen zurückzuführen. Die Albedowerte an Oberflächen von Cumuluswolken im UVA-Wellenlängenbereich können nach von Dickerson et.al. (69) und eigenen Messungen 30-90% betragen. Die in Abb.39 zusammengefaßten Höhenprofile der Verhältnisse zwischen rückgestreutem und reflektiertem Anteil der aktinischen Strahlungsflußdichte ($F_{\uparrow}$) und dem direkt einfallenden Anteil ($F_{\downarrow}$) im Profil J weisen im Vergleich mit den entsprechenden Profilen in der wolkenlosen Atmosphäre bei ähnlichen Zenithwinkeln in Abb.44 (S.104) um ca. 30-100% höhere Werte auf, was den Einfluß der Albedo von Wolkenoberflächen unterhalb des Flugniveaus auf die Strahlungsflußdichteverteilung verdeutlicht.

Die Messung der Profile H und I erfolgten bei höherer, homogenerer Bewölkung. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Struktur kaum voneinander, jedoch zeichnet sich Profil H gegenüber Profil I durch einen um ca. 20% geringeren Betrag von $j\text{NO}_2$ in allen Höhenbereichen bei nahezu gleichem

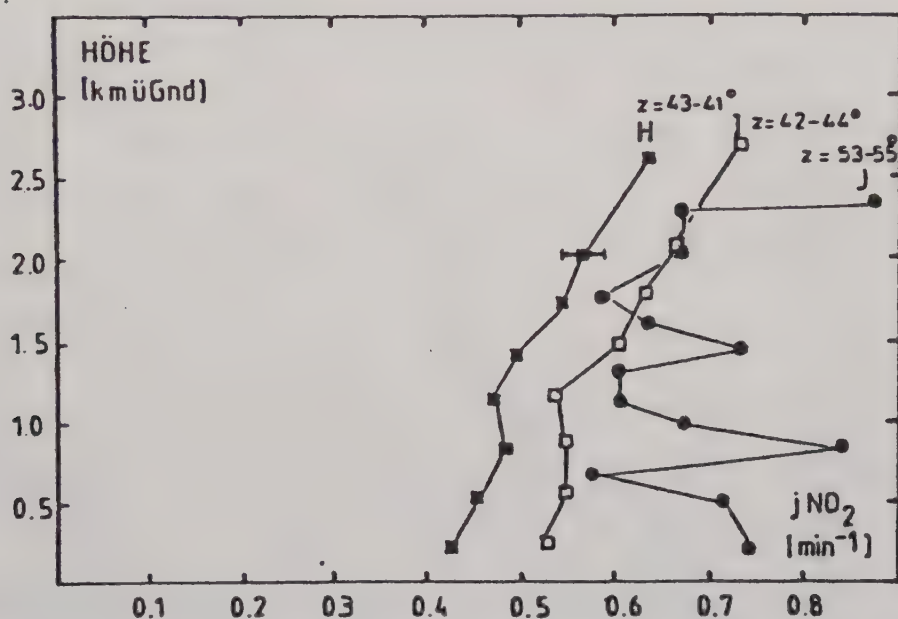


Abb.38 : Vertikalverteilung von $j\text{NO}_2$ bei partieller Bedeckung
(Profil H : Ac lent 2/8; Profil I: Cs 4/8; Profil J:
Cs 2/8, Ac lent 2/8, Cu med 3/8, Cu fra)

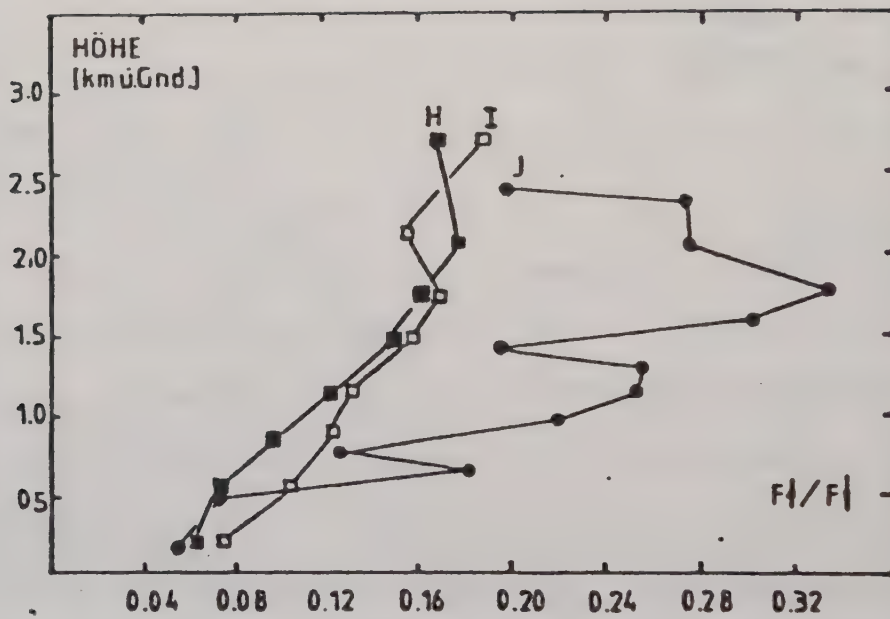


Abb.39 : Vertikalverteilung des Verhältnisses zwischen der rückgestreuten ($F_{\uparrow}$) und der einfallenden Strahlungsflußdichte ($F_{\downarrow}$) bei partieller Bedeckung.

Zenithwinkel aus. Dies ist auf die Abschattung der Sonne durch eine Ac-lenticularis-Wolke während der Messung des Profils H zurückzuführen.

Die Messungen zeigen, daß das jNO₂-Höhenprofil in den unteren 3 km der verunreinigten Troposphäre einen unterschiedlich ausgeprägten Gradienten besitzt. Die Struktur des Höhenprofils sowie der Betrag des in der jNO₂-Vertikalverteilung auftretenden Gradienten werden im wesentlichen vom Zenithwinkel, dem Verschmutzungsgrad (Aerosolgehalt) und den meteorologischen Variablen (Ausbreitungsbedingungen, Bewölkung) beeinflusst.

Aufgrund der hohen Sensitivität photochemischer Ausbreitungsmodelle bzgl. der Variationen von jNO₂ erscheint es für weitere Modellrechnungen notwendig, ein Strahlungsübertragungsmodell zur Berechnung des Raum-Zeitverhaltens von jNO₂ einzusetzen, um eine realistische Modellierung der Oxidantienbildung in der verunreinigten Troposphäre zu erreichen.

7.10.3 VERGLEICH DER MESSUNGEN MIT MODELLRECHNUNGEN DER jNO₂-VERTIKALVERTEILUNG

Der Vergleich der gemessenen jNO₂-Vertikalverteilung mit einem Modell soll Aufschlüsse über die Gültigkeit dieser Modellrechnungen geben.

Zu diesem Zweck wurde ein Modell von Peterson (73) herangezogen. Dieses Modell berechnet die volumetrische Strahlungsflußdichteverteilung in 40 diskreten Höhenniveaus von 35 km Höhe bis zur Erdoberfläche in der wolkenfreien Atmosphäre im Wellenlängenbereich von 290-400 nm. In das Mo-

dell gehen typische kontinentale Aerosolgrößenverteilungen und -konzentrationen, die in Abb.40 dargestellte Ozon- und Aerosolvertikalverteilung, die extraterrestrische spektrale Intensitätsverteilung der solaren Strahlungsflußdichte sowie charakteristische Albedowerte der Erdoberfläche ein. Raleigh-Streuung, Ozon-Absorption sowie Streuung an Aerosolen werden in dem Strahlungsübertragungsmodell als wesentliche Prozesse berücksichtigt. Die NO₂-Photolysefrequenzen wurden nach Gl.8 im Modell berechnet.

Die Gegenüberstellung der gemessenen und der in diesem Modell berechneten Werte in Abb.41 zeigen, daß die geringsten Abweichungen von den Messungen im mitteltroposphärischen Niveau im Höhenbereich von 2-3 km ü.Gnd. auftreten und mit abnehmender Höhe innerhalb der Mischungsschicht wachsen. Die NO₂-Photolysefrequenzen des Standardmodells sind in den unteren 2 km der Troposphäre teilweise um 100% höher. Hingegen weist die Modellversion mit den gegenüber dem Standardmodell in den unteren 1000 m vervierfachen Aerosolkonzentrationen berechneten Profilen insbesondere in ihrer Struktur eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Profilen auf (Abb.42).

Die noch bestehenden Diskrepanzen zwischen dieser Modellversion und den Messungen dürften im wesentlichen auf die bei den Messungen in den bodennahen Luftschichten bis zum Faktor 10 höheren Aerosolkonzentrationen sowie auf die unterschiedliche Aerosolgrößen- und -höhenverteilung zurückzuführen sein (vgl.Tab.10 mit Abb.40). Darauf weist auch die bessere Übereinstimmung des Standardmodells mit

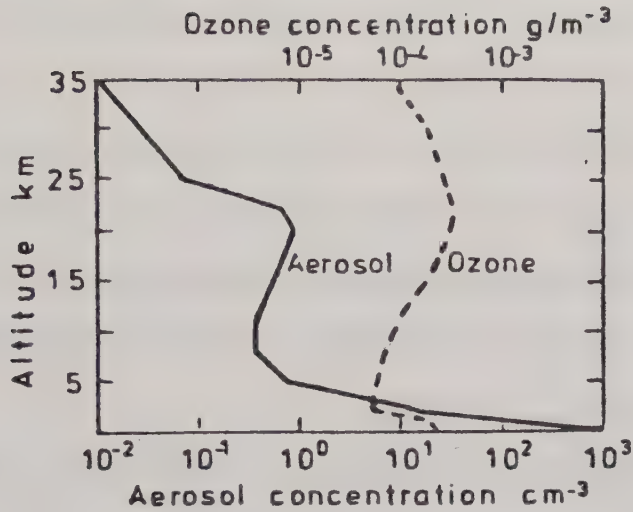


Abb.40 : Vertikale Aerosol- und Ozonverteilung im Strahlungsübertragungsmodell nach Peterson (63).

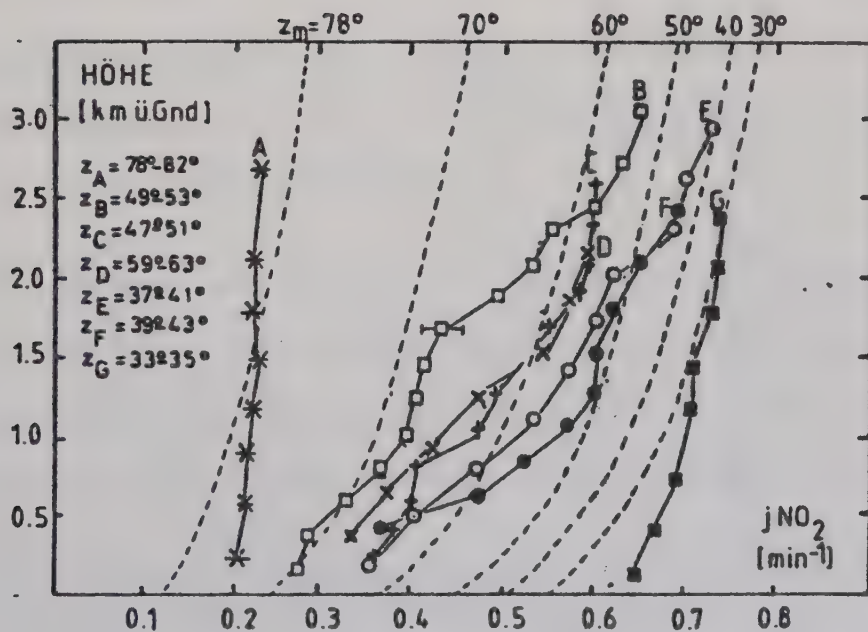


Abb.41 : Vergleichende Darstellung der Meßergebnisse mit der Standardversion des Modells (----- Modell).

dem in geringer verunreinigten Luftmassen gemessenen Profils G hin, in denen die Aerosolkonzentration und -größenverteilung den betreffenden Annahmen in der Standardversion des Modells ('kontinentale Reinluft') entsprechen dürfte.

Die in der Modellrechnung mit abnehmenden Zenithwinkeln auftretende Zunahme des Gradienten im $j\text{NO}_2$ -Höhenprofil in den unteren 1.5 km der Troposphäre zeichnet sich ebenso in den gemessenen Profilen ab (vgl. Profil A mit Profil C-F in Abb.36).

Die Wirkung der gegenüber dem Standardmodell vervierfachen Aerosolkonzentration in den unteren 1000 m der Troposphäre, die sich in einer Verschärfung des Gradienten im $j\text{NO}_2$ -Höhenprofil äußert, begründet Peterson mit einer verstärkten Absorption sowie einer Zunahme der rückgestreuten Komponente der aktinischen Strahlungsflußdichte (Abb.42).

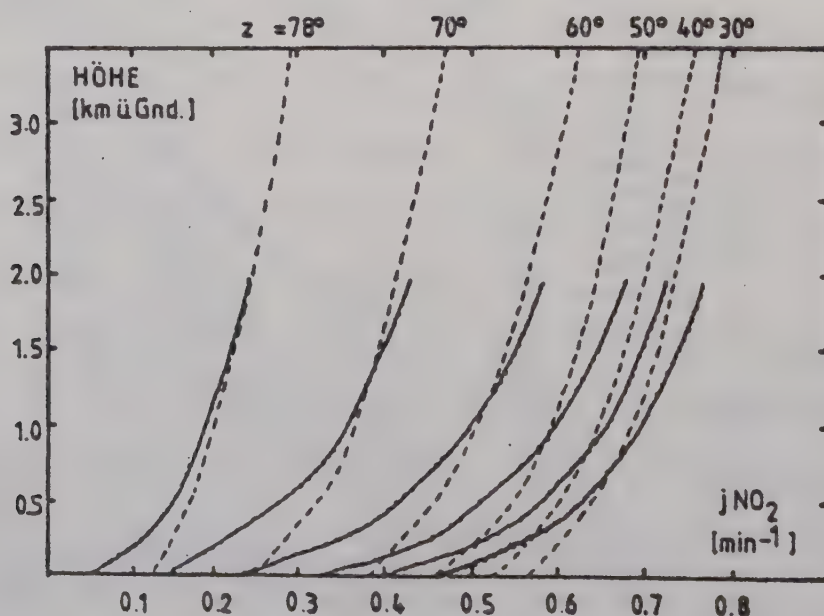


Abb.42 : Vergleichende Darstellung der Standardversion des Modells (gestrichelte Linie) mit der gegenüber der Standardversion vierfachen Aerosolkonzentration (durchgezogene Linie) in den unteren 1000m der MS.

Der Vergleich zwischen dem Gradienten des gemessenen jNO₂-Höhenprofils in gering verunreinigten Luftmassen (Profil G) mit den Gradienten in den Höhenprofilen in stark verunreinigten Luftmassen im Zenithwinkelintervall von 30-45 bestätigt die von Peterson postulierte Wirkung einer erhöhten Aerosolmenge auf die jNO₂-Vertikalverteilung: Der Gradient der jNO₂-Höhenverteilung in der geringer verunreinigten Troposphäre ist deutlich schwächer ausgeprägt, als dies in den Profilen F und E in stark verschmutzten Luftmassen der Fall ist (vgl. Profil G mit F und E in Abb.36). Darüberhinaus zeigen die Höhenprofile des Verhältnisses zwischen ($F\downarrow / F\uparrow$), wie auch das Höhenprofil von $F\uparrow$ eine stärkere Zunahme mit der Höhe in den verunreinigten Luftmassen, als dies bei ähnlichen Zenithwinkeln in geringer belasteten Luftmassen der Fall ist (vgl. Profil G mit E in Abb.43 und 44).

Hierdurch wird die im Modell postulierte Wirkung eines erhöhten Aerosolgehaltes auf das jNO₂-Höhenprofil in der verunreinigten Troposphäre bestätigt.

Der Vergleich zwischen den Messungen und der Modellrechnung zeigt, daß der Einfluss von Zenithwinkel und Aerosolkonzentration auf die jNO₂-Vertikalverteilung in den unteren 3 km der verunreinigten Troposphäre richtig berücksichtigt wird.

Die Verwendung dieses Modells zur Berechnung der jNO₂-Vertikalverteilung ist daher im Gegensatz zur Annahme einer höhenkonstanten NO₂-Photolysefrequenz in reaktionskinetischen Modellen in Verbindung mit der Ausbreitungs-

rechnung photochemischer Luftverunreinigungen zu empfehlen.

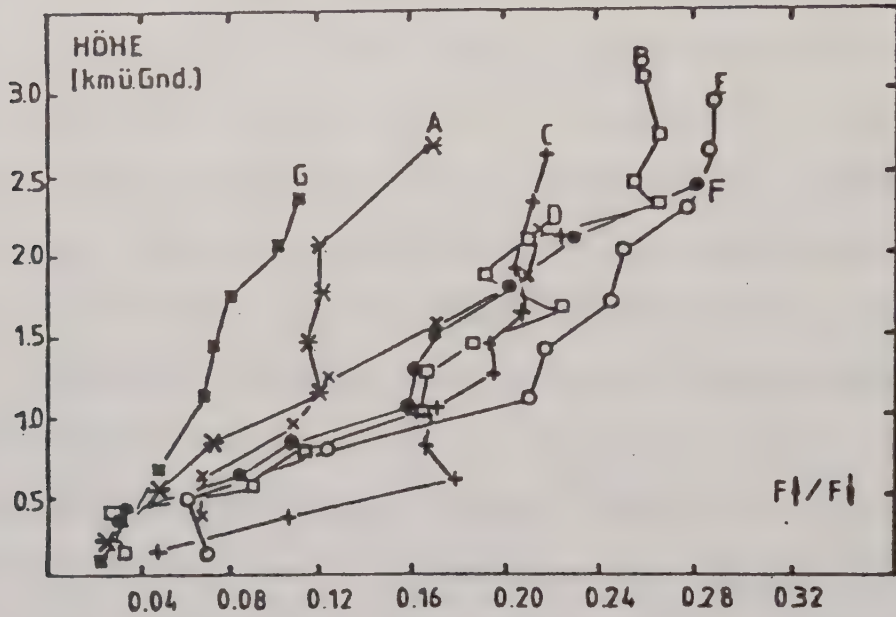


Abb.43 : Vertikalverteilung des Verhältnisses zwischen der rückgestreuten und reflektierten ($F_{\uparrow}$) und der einfallenden Strahlungsflußdichte ($F_{\downarrow}$).

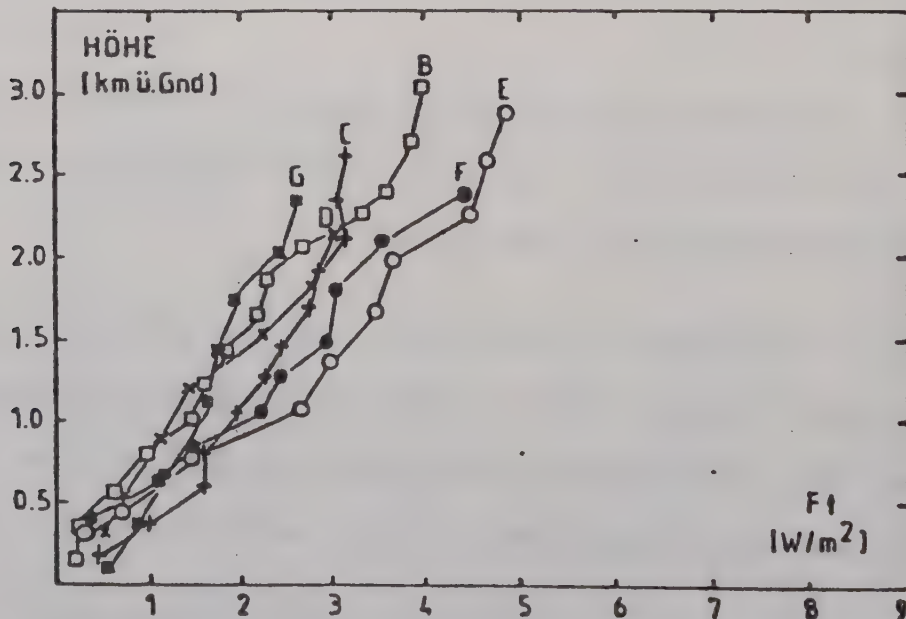


Abb.44 : Vertikalverteilung des rückgestreuten und reflektierten Anteils der Strahlungsflußdichte ($F_{\uparrow}$) in gering verunreinigten und stark verunreinigten Luftmassen (wolkenfreie Atmosphäre, Zenithwinkel wie in Abb.36).

8.0 STATISTISCHE ANALYSE DER RÄUMLICHEN OZONVERTEILUNG

Das Ziel dieser Analyse ist es, durch Anwendung von statistischen Verfahren die Variationsstruktur der räumlichen Ozonverteilung in verschiedenen Längenscales zu charakterisieren.

Mit Hilfe von statistischen Methoden der Zeitreihenanalyse, die in der Meteorologie vorwiegend im Bereich der Turbulenz- und Klimaforschung eingesetzt werden, können eine Reihe von Informationen erhalten werden, die für die Modellrechnung von grundlegender Bedeutung sind. Dies betrifft sowohl die räumliche Skalierung von dreidimensionalen Ausbreitungsmodellen (z.B. die Festlegung horizontaler und vertikaler Gitterdistanzen) als auch die Kenntnis über den Längenscale, in dem die Ozonbildungs- und Abbauprozesse sowie Ausbreitungs-, Mischungs- und Transportvorgänge die Ozonvariation in der MS während typischer Oxidantienwetterlagen bestimmen.

Numerische Tiefpaß-, Hochpaß- und Bandpaßfilterungen, die spektrale Varianz- und Korrelationsanalyse (Kohärenzanalyse) wurden zur statistischen Analyse der Messungen verwendet ((75-79) sowie dortige Literaturangaben). Nähere Informationen über die verwendeten Filter sowie die Rechenverfahren zur Berechnung der Varianzspektren und Kohärenzen sind im Anhang zusammengefaßt.

Zur Auswertung wurden die Vertikal- und Horizontalverteilungen der Stickoxid (NO_x)-, der Ozonkonzentrationen sowie der relativen Feuchte herangezogen, deren Messungen im regionalen Scale bis zu 150 km Leedistanz von dem Köln-Bonner Raum und des Ruhrgebietes erfolgten.

Ergänzend hierzu wurden Meßintervalle im überregionalen horizontalen Ozon- und Feuchtefeld in der MS mit Flugstrecken von mehreren hundert Kilometern Länge in die Untersuchung mit einbezogen.

Zur Analyse der horizontalen Variationen wurden höhenkonstante Meßintervalle der Meßreihen ausgewählt, um Variationsbeiträge durch Änderung der Flughöhe auszuschließen.

Sofern die Bedingung einer weitgehend konstanten Steiggeschwindigkeit des Flugzeugs während der Messungen erfüllt war, gelangten auch Höhenprofile der Ozonkonzentration zur statistischen Auswertung.

Die Meßwerte liegen in den Originalregistrierungen in Form von 1-10 Sekunden Mittelwerten vor und wurden in 12-Sekunden Mittelungsintervallen äquidistant digitalisiert. Die pro Digitalisierungsschritt zurückgelegte Meßstrecke beträgt im Horizontalflug bei einer mittleren Fluggeschwindigkeit von 200 km/h 0.67 km. Im Steigflug zur Messung der Höhenprofile entspricht der im Digitalisierungsintervall zurückgelegte Höhenabschnitt 24 m bei einer mittleren Steiggeschwindigkeit von 2 m/s.

Die Signale der zur Messung eingesetzten Meßgeräte besitzen eine Rauschfrequenz, die mindestens um den Faktor 2 kleiner als die Digitalisierungsfrequenz von 0.08 Hz ist. Die Amplitude des Rauschens der betreffenden Meßsignale ist um Faktor 2-3 geringer als dies in weitgehend ruhender Luft mit geringer Ozon- und Stickoxidbelastung während morgendlicher Messungen der Fall war. Infolgedessen kann eine signifikante Verfälschung der gemessenen Variationen durch das Rauschen der Meßgeräte weitgehend ausgeschlossen wer-

den. Ebenso treten evtl. Eigenfrequenzen des Flugzeugs beispielsweise durch die Steuerungsbewegungen des Piloten hervorgerufene Schwingungen unterhalb der Digitalisierungsfrequenz nicht auf, wie Untersuchungen der Luftdruckmessungen zeigten. Die Einflüsse von Eigenschwingungen des Flugzeuges sind daher für die Meßsignale unterhalb der Digitalisierungsfrequenz ohne Bedeutung.

Die als Funktion der Zeit vorliegenden Meßreihen werden im Rahmen der statistischen Analyse als Funktion ihrer Raumkoordinaten behandelt. Die Anwendung der Methoden der Zeitreihenanalyse ist auch in diesem Zusammenhang möglich (76). Die im Rahmen der statistischen Analyse erfaßten Perioden (T) wurden nach Gl.9 mit Hilfe der mittleren Fluggeschwindigkeit $\bar{v}$ in Wellenlängen (λ) umgerechnet.

$$9 \quad \lambda = \bar{v} \cdot T$$

Beispielsweise entspricht die Periode von 60 s bei einer mittleren Fluggeschwindigkeit von 200 km/h einer Wellenlänge von 8.3 km. Im Falle von Messungen der Höhenprofile wird in Gl.9 anstelle von v die mittlere Steiggeschwindigkeit eingesetzt.

Da die Ozon- und Stickoxidkonzentrationen sowie die relative Feuchte orts- und zeitabhängige Größen sind und nicht an jedem Punkt des Meßintervalles gleichzeitig meßbar waren, muß bei der nachfolgenden Diskussion der Ergebnisse die Stationarität der betreffenden Parameter vom Zeitpunkt des Beginns bis zum Ende der jeweiligen Meßstrecke vorausgesetzt werden.

8.1 TIEF- UND HOCHPASSGEFILTERTE MESSREIHEN DER OZONKONZENTRATION

Tief- und Hochpaßfilterungen ermöglichen eine Trennung der kurz- und langwelligen Variationsanteile in einer Meßreihe. Durch entsprechende Filterungen der gemessenen Horizontalverteilungen der Ozonkonzentration in der nachmittäglichen MS während typischer Oxidantienepisoden im Lee von Ballungsräumen sollte der Längenscale deutlich werden, in dem die Ozonmaxima im horizontalen Konzentrationsfeld bevorzugt auftreten.

Der zur Filterung verwendete Tiefpaßfilter erfaßt alle Variationen, die in den Meßreihen mit Wellenlängen >20 km (langwellige Variationen) auftreten. Der Hochpaßfilter erfaßt alle Variationen mit Wellenlängen $\lambda < 20$ km +) (kurzwellige Variationen). Die Meßreihen 1-5 in Abb.45 wurden während einer Oxidantienepisode von 20-100 km Lee-distanz vom Köln-Bonner Raum und des Ruhrgebietes in der nachmittäglichen Mischungsschicht in Höhen zwischen 300-400 m ü. Gnd. gemessen. Die ausgeprägten Ozonmaxima sind charakteristisches Merkmal dieser Meßreihen. Sie treten vorwiegend im Zusammenhang mit langwelligen Variationen in der Mischungsschicht auf, wie anhand der entsprechenden tiefpaßgefilterten Reihen T11-T15 deutlich wird. Die kurzwelligen Variationsanteile H01-H05 sind demgegenüber aufgrund ihrer geringeren Amplitude für den Betrag der Ozonmaxima von geringerer Bedeutung. Offenbar finden während typischer Oxidantienepisoden im Lee des Rhein Ruhr-Bereichs Akkumulationen des anthropogenen Ozons +)siehe Anhang

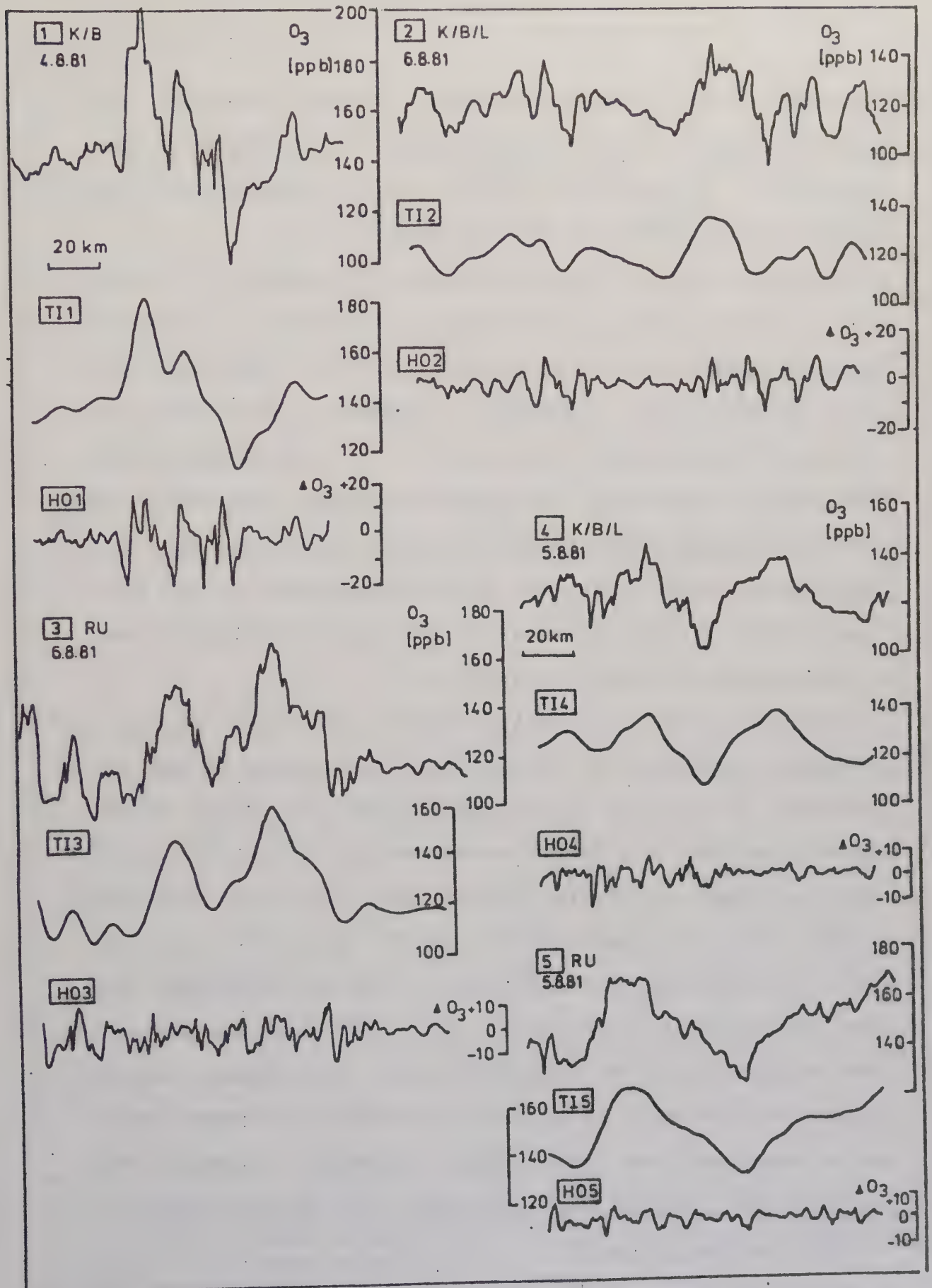


Abb.45 : Meßreihen der Ozonkonzentration in der nachmittäglichen MS während einer typischen Oxidantienepisode (1-5) in 300-400 m ü. Gnd. sowie die tief(TI)-und hochpaßgefilterten (HO) Variationsanteile (K/B/L: Lee Köln/Bonn Leverkusen, RU: Lee Ruhrgebiet).

im horizontalen Konzentrationsfeld in Höhen zwischen 300 und 400m ü. Gnd. in der MS.statt, die eine horizontale Ausdehnung von 20-60 km besitzen und die mit dem Auftreten von Ozonmaxima im regionalen Scale gekoppelt sind.

Die Bildung solcher zusammenhängender Bereiche, in denen der Betrag des luvseitigen Ozonpegels eindeutig überschritten wird, ist nicht nur auf die Leegebiete des Rhein-Ruhrbereichs beschränkt, sondern ist auch mit ähnlichen horizontalen Dimensionen über den Leebereichen von den Ballungsräumen Mannheim/Ludwigshafen, Stuttgart und München/Ingolstadt ein Kennzeichen für die Bildung von anthropogenem Ozon durch die Vorläuferemissionen in den Ballungsräumen während typischer Oxidantienwetterlagen in der Mischungsschicht (Abb.46, Reihen 6,7).

Im Überregionalen horizontalen Ozonfeld sind sowohl die Amplituden der lang- und kurzwelligen Variationen im Lee von Gebieten, in dem die Dichte der Emittenten sowie deren Emissionsstärke von Vorläuferkomponenten erheblich unter dem Niveau der o.a. Ballungsräume liegt, deutlich geringer (siehe markierte Abschnitte in Abb.46, Reihen TI6 u.7, HO6 u.7). Der Einfluß von Emissionen in den Ballungsräumen auf das überregionale Ozonfeld ist nicht nur durch das Auftreten von Ozonmaxima im Zusammenhang mit langwelligen Variationen sondern auch durch erhöhte kurzwellige Variationsanteile gekennzeichnet (vgl. hierzu in Abb.46 in Reihe HO6 und HO7 die markierten Intervalle mit den nicht gekennzeichneten Abschnitten).

Im Gegensatz zu den horizontalen Ozonverteilungen im Lee des Rhein-Ruhrbereiches bei Oxidantienwetterlagen in Abb.45 fallen die homogenen Strukturen sowie gering

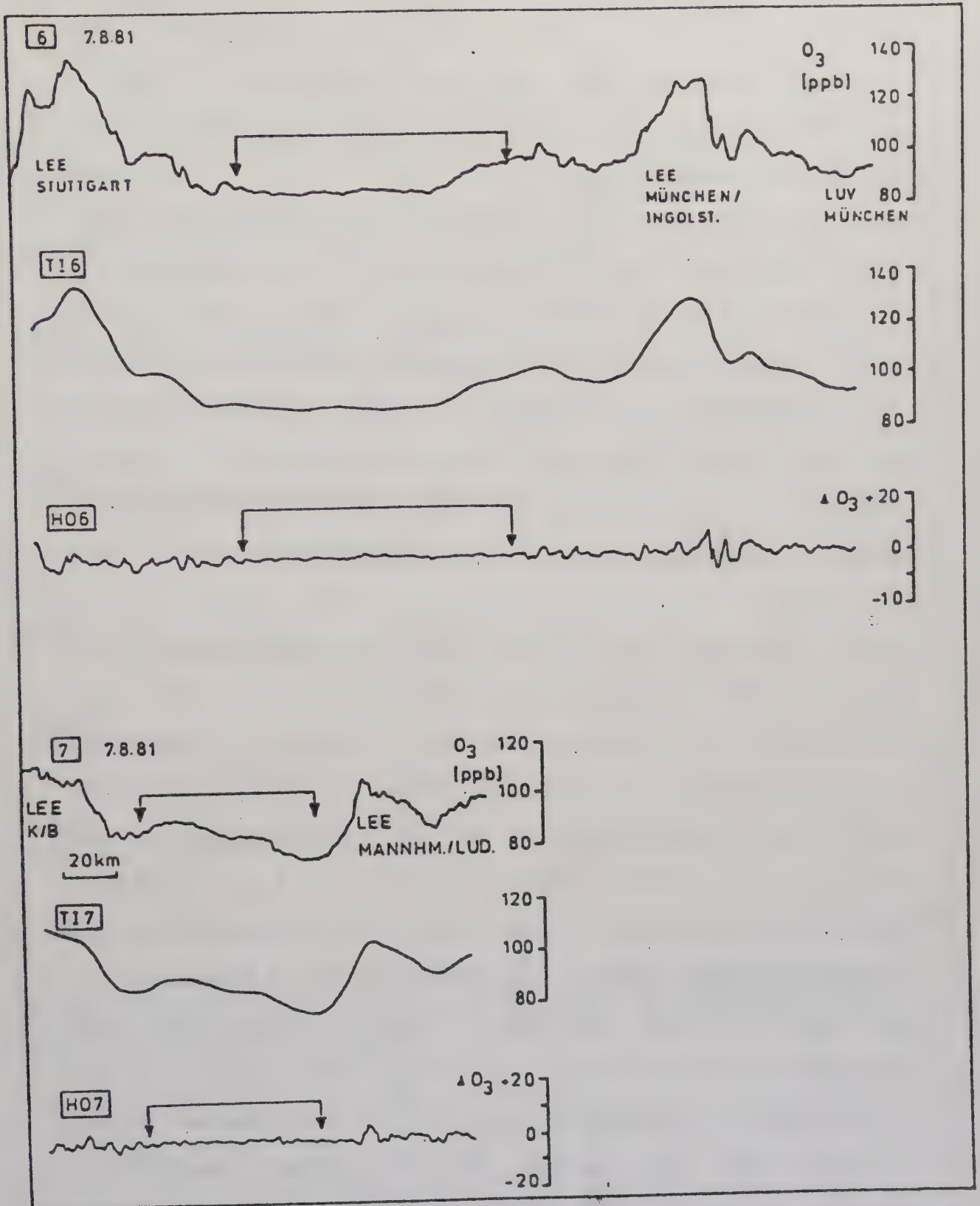


Abb.46 : Meßreihen der Ozonkonzentration in der nachmittäglichen MS während einer Oxidantienepisode im Lee der Ballungsräume Köln/Bonn, Frankfurt/M, Mannheim/Ludwigshafen, Stuttgart und München/Ingolstadt, sowie im interregionalen Bereich (6,7, TI u. HO wie in Abb.45).

ausgeprägte Ozonmaxima in den Meßreihen vom 14.5.1980 und 20.5.81 in der MS in Abb.47 auf. Die betreffenden Meßstrecken verliefen über denselben Leegebieten, die auch am 4.8.1981 und 5.8.1981- jedoch unter günstigen Ausbreitungs- und Transportbedingungen in der MS- überflogen wurden (vgl.Reihen 1 und 4 in Abb.45 mit den Reihen 8 bzw. 9 in Abb.47). Die meteorologischen Randbedingungen am 14.5.1980 und am 20.5.1981 verhindern offenbar eine wesentliche Akkumulation des anthropogenen Ozons in der MS über den entsprechenden Leebereichen. Hohe Ventilationsfaktoren und neutral/labile Schichtung kennzeichnen an diesen Tagen die im Gegensatz zum 4.8. und 5.8.1981 besonders günstigen Ausbreitungs- und Transportverhältnisse (siehe Kap.7.2.3).

In den Meßreihen, die in der morgendlichen MS unterhalb einer sich auflösenden Bodeninversion über dem Rhein-Ruhrbereich gemessen wurden, weisen die kurzwelligen Variationsanteile überwiegend höhere Amplituden auf, als dies in der nachmittäglichen MS über den Leegebieten der Fall ist (vgl.Abb.47 H010, H011 mit H01-5 in Abb.45). Neben den im Vergleich zu den diskutierten Messungen in der nachmittäglichen MS geringeren Distanzen der Meßstrecke zu den Ballungsräumen und den in der morgendlichen MS ungünstigeren Ausbreitungs-und Transportbedingungen ist die Verteilung von ozonabbauenden Gasen von bestimmender Bedeutung für die Variabilität des horizontalen Ozonfeldes. Dies zeigt die typische negative Korrelation der horizontalen Ozonverteilung mit den simultan gemessenen Stickoxiden ($\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$) in der morgendlichen MS über dem Köln- Bonner Raum (Abb.46). Die Stickoxide wirken insbesondere aufgrund des hohen NO-Anteils an der NO_x -Konzentration in Verbindung

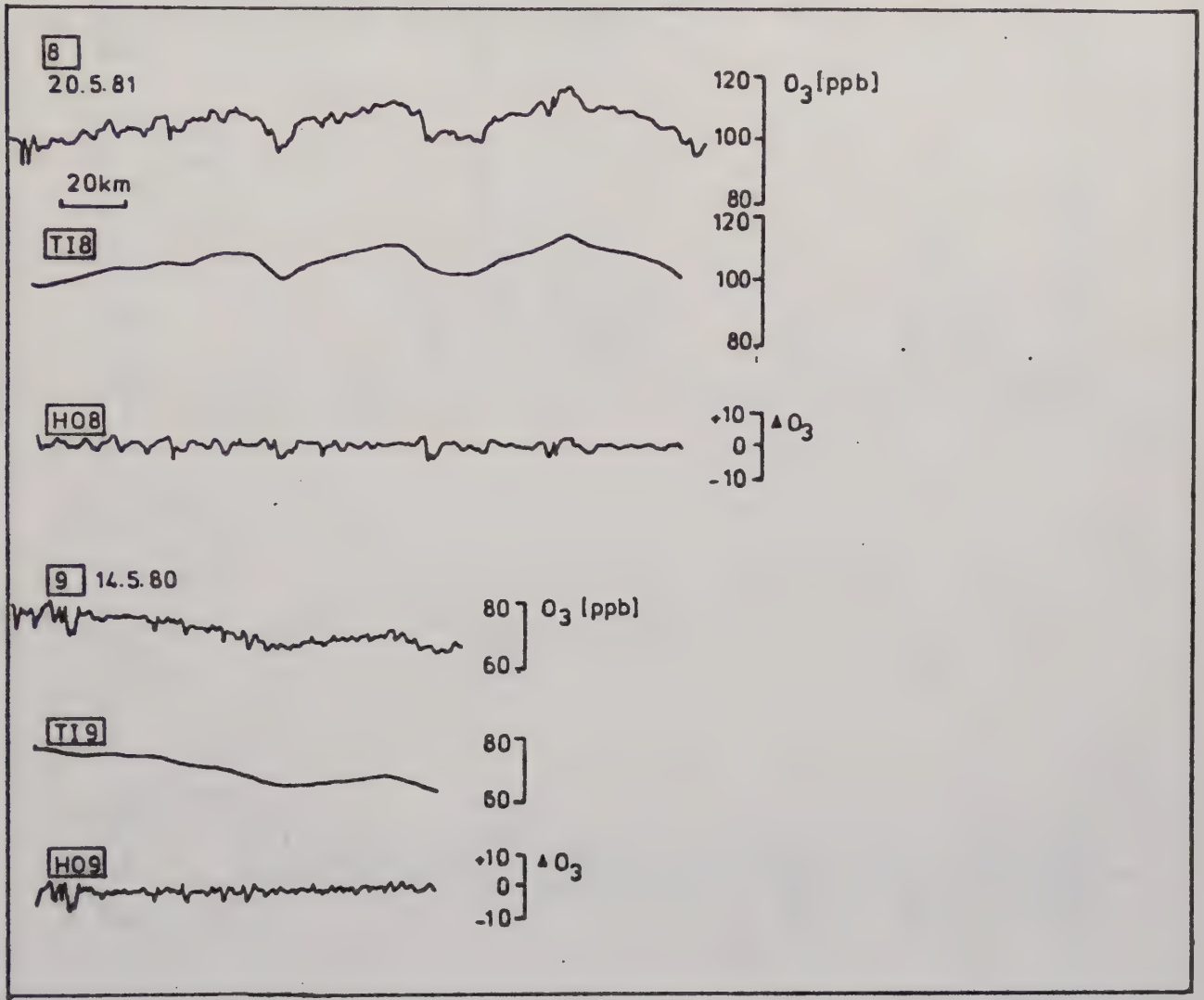


Abb.47 : Meßreihen der Ozonkonzentration in der nachmittäglichen MS im Lee des Rhein-Ruhrbereiches unter für die Oxidantienbildung weniger günstigen meteorologischen Randbedingungen in 300-400 m ü. Gnd. (8,9), TI und HO wie in Abb.45)

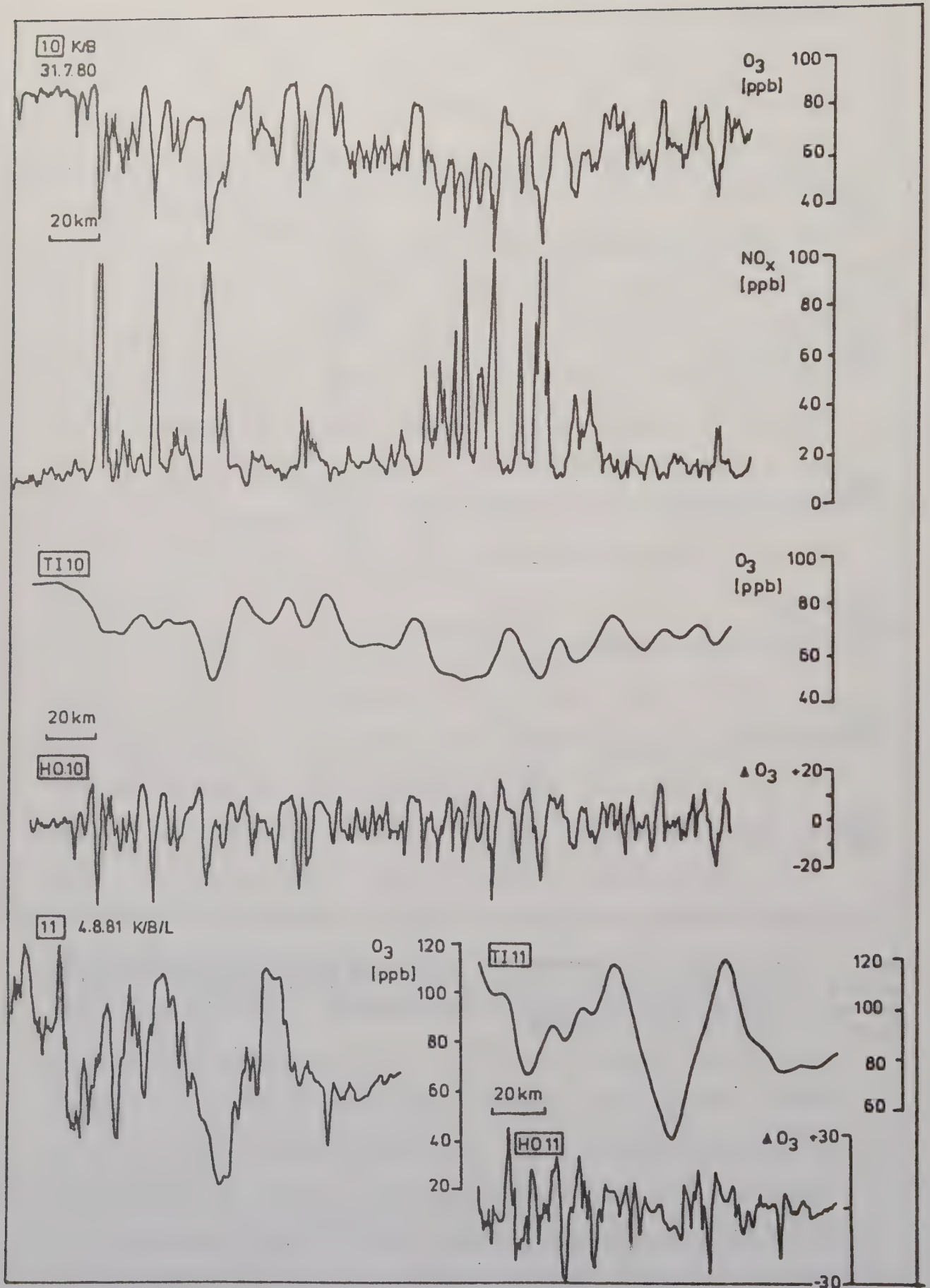


Abb.48 : Meßreihen der NO_x - und Ozonkonzentration in der morgendlichen MS über dem Rhein-Ruhrbereich während typischer Oxidantienwetterlagen (10,11), (Höhenintervall 250 - 400 m ü. Gnd. TI,HO wie in Ab.45)

mit geringen NO₂- Photolysefrequenzen in der morgendlichen
MS als Ozonsenke (siehe Gl.1).

8.2 SPEKTRALE VARIANZANALYSE DER RÄUMLICHEN OZONVERTEILUNG

Für Modellrechnungen, die Bildung und Ausbreitung photochemischer Luftverunreinigungen im regionalen und überregionalen Maßstab simulieren, ist es besonders für die räumliche Skalierung solcher Modelle von grundlegender Bedeutung, Informationen über den Längenscale der horizontalen und vertikalen Ozonvariationen in der unteren Troposphäre zu erhalten.

Das aus diesem Grunde zur Auswertung herangezogene Verfahren der spektralen Varianzanalyse erlaubt, unter der Voraussetzung der Stationarität der Ozonkonzentration vom Beginn bis zum Ende des Meßintervalls sowie des stochastischen Charakters der Ozonverteilung +), Aussagen über die Varianzanteile diskreter Wellenlängen an der Gesamtvarianz im Meßintervall zu erhalten. Darüberhinaus können Informationen über das Auftreten von zyklischen Variationen in den untersuchten räumlichen Ozonverteilungen gewonnen werden.

Zyklische Variationen sind als Variationen mit gleicher Wellenlänge jedoch mit unterschiedlicher Amplitude definiert. Sie liefern Hinweise auf den Ablauf von Wirkungsmechanismen, welche die Ozonvariation in bevorzugten Längenscales bestimmen.

Die spektrale Varianzanalyse erfaßt im Falle der untersuchten Horizontalverteilungen den Wellenlängenbereich von 1.3 - 132 km, im Falle der untersuchten vertikalen

+)Stochastisch: Es existiert für jeden Zeitpunkt t eine Verteilungsfunktion $F_t(x)$, die für jeden Zeitpunkt t eine Wahrscheinlichkeitsaussage über die möglichen Meßwerte zur Zeit t erlaubt (76).

Meßintervalle den Wellenlängenbereich von 54 m bis maximal 1400 m. Ein Varianzspektrum ist die frequenz- bzw. wellenlängenspektrale Darstellung der Varianz einer Meßreihe und gibt die Varianzanteile einer Meßgröße als Funktion diskreter Wellenlängenintervalle an (77).

In Abb.49-53 sind die auf der Grundlage der gemessenen Horizontalverteilungen berechneten relativen Varianzspektren der Ozonkonzentration als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.

Die Varianzanteile in allen Spektren umfassen nahezu 3 Größenordnungen, wobei die höchsten Varianzanteile im langwelligen Bereich des Spektrums liegen.

Die Spektren der nachmittäglichen Ozonhorizontalverteilungen im Lee des Rhein-Ruhrbereiches während typischer Oxidantienwetterlagen weisen mit Ausnahme des Spektrums vom 6.8.81 eine ähnliche Verteilung der Varianzen im untersuchten Spektralbereich auf (Abb.49). Besonderes Merkmal des Spektrums vom 6.8.81 sind die im Vergleich zu den anderen Spektren dieses Typs um den Faktor 5-8 höheren Varianzanteile im Wellenlängenbereich von 2.3-3.5 km. Die höheren Varianzanteile in diesem Wellenlängenbereich deuten auf Prozesse hin, die offenbar im Gegensatz zu den anderen Tagen am 6.8.81 in besonderem Maße die Variationsstruktur der Horizontalverteilungen in der MS beeinflussen.

Infolge der besonders im kurzwelligen Bereich homogenen Horizontalverteilungen des überregionalen Ozonfeldes in der MS während typischer Oxidantienwetterlagen sind die Varianzanteile in diesen Spektren gegenüber den Spektren der regional beeinflussten Ozonfelder im Lee des

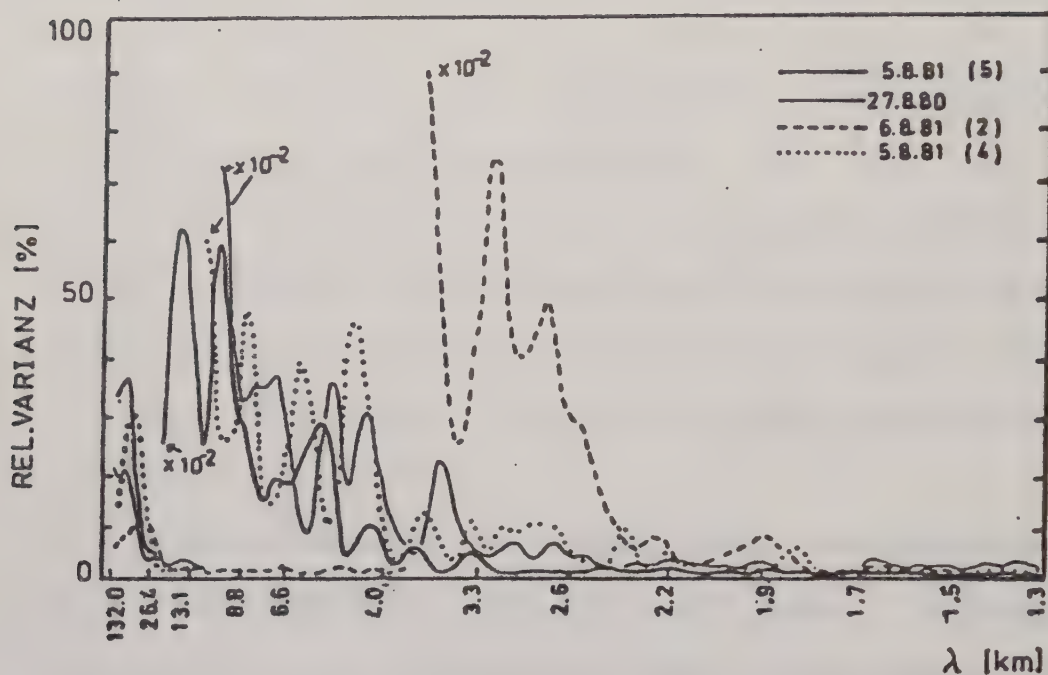


Abb.49 : Relative Varianzspektren einiger der in Abb.45 dargestellten Meßreihen (Regionaler Scale, Lee Rhein-Ruhrbereich, die Kennzahl hinter der Datumsangabe entspricht der Kennzahl der Meßreihe in Abb.45)

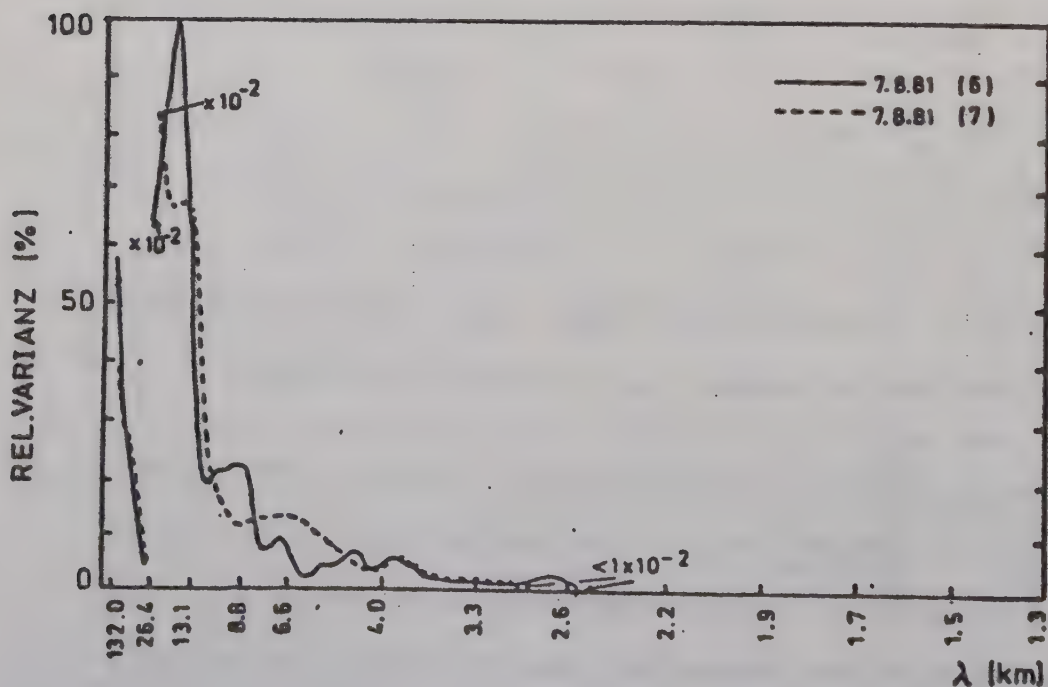


Abb.50 : Relative Varianzspektren der in Abb.46 dargestellten Meßreihen (überregionale Ozonverteilung).

Rhein-Ruhrbereiches deutlich zugunsten der langwelligen Varianzen verschoben (vgl. Abb. 45 mit Abb. 46 sowie Abb. 49 mit Abb. 50).

In den Spektren der horizontalen Ozonfelder, die unter günstigen Ausbreitungs- und Transportbedingungen im Lee des Rhein-Ruhrbereiches in der nachmittäglichen MS gemessen wurden, liegen im Gegensatz zu allen anderen Spektren ausgeprägte Varianzmaxima im Wellenlängenbereich < 2.6 km vor (Abb. 51).

Die Spektren der morgendlichen Ozonverteilung über den Ballungsräumen in der MS sind in ihrer Struktur den Spektren der nachmittäglichen Ozonverteilung in den jeweiligen Leebereichen ähnlich (vgl. Abb. 49 mit Abb. 52).

In Abb. 53 sind einige charakteristische Spektren der vertikalen Ozonverteilung dargestellt, deren Messung in der nachmittäglichen MS über den Leegebieten des Rhein-Ruhrbereiches erfolgten. Die höchsten Varianzbeiträge liefern die langwelligen Variationen im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1000 m.

Die spektrale Varianzanalyse der vertikalen und horizontalen Ozonverteilung zeigt, daß in der MS über den jeweiligen Leegebieten des Rhein-Ruhrbereiches nicht nur Unterschiede hinsichtlich des Betrages der Maxima sondern auch für die jeweiligen meteorologischen Randbedingungen charakteristische Variationstrukturen in der horizontalen Ozonverteilung auftreten.

Informationen über die Verteilung der relativen Varianzanteile im untersuchten Spektralbereich der Ozonvariationen in den räumlichen Verteilungen sind für die Modellrechnung

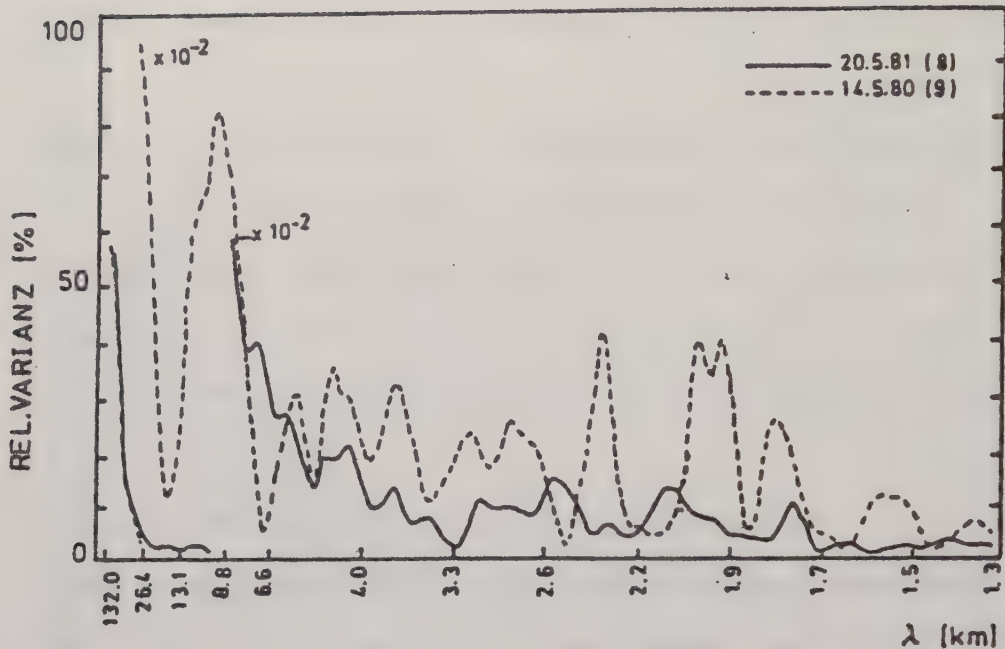


Abb. 51 : Relative Varianzspektren der in Abb. 47 dargestellten Meßreihen (Regionaler Scale, horizontale Ozonverteilung im Lee des Rhein-Ruhrbereiches unter für die Oxidantienbildung weniger günstigen meteorologischen Randbedingungen).

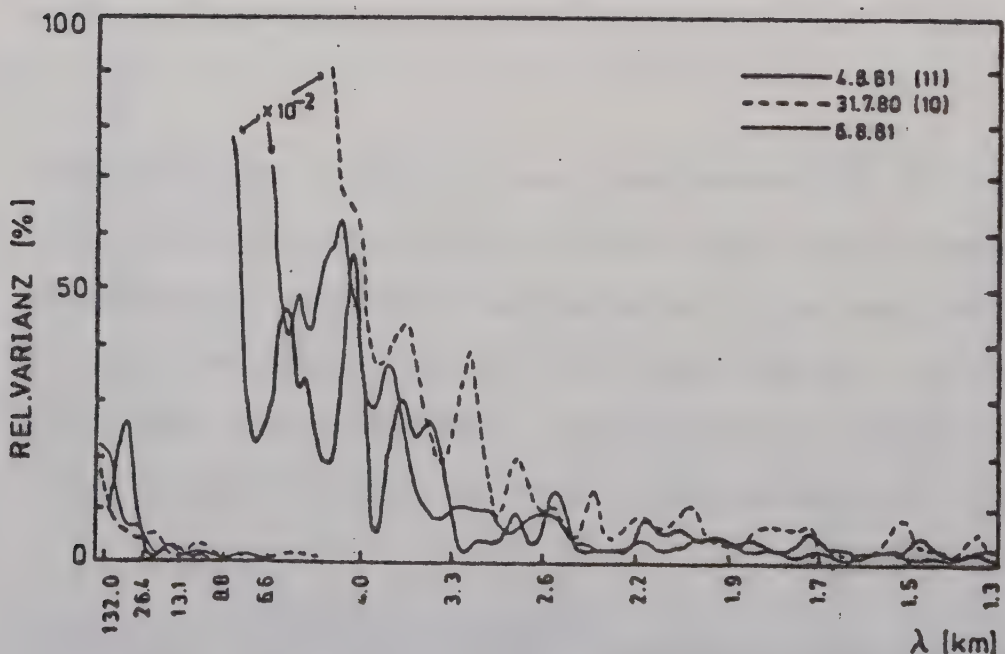


Abb. 52 : Relatives Varianzspektrum der in Abb. 48 dargestellten Meßreihen der horizontalen Ozonverteilung in der morgendlichen MS über dem Rhein-Ruhrbereich.

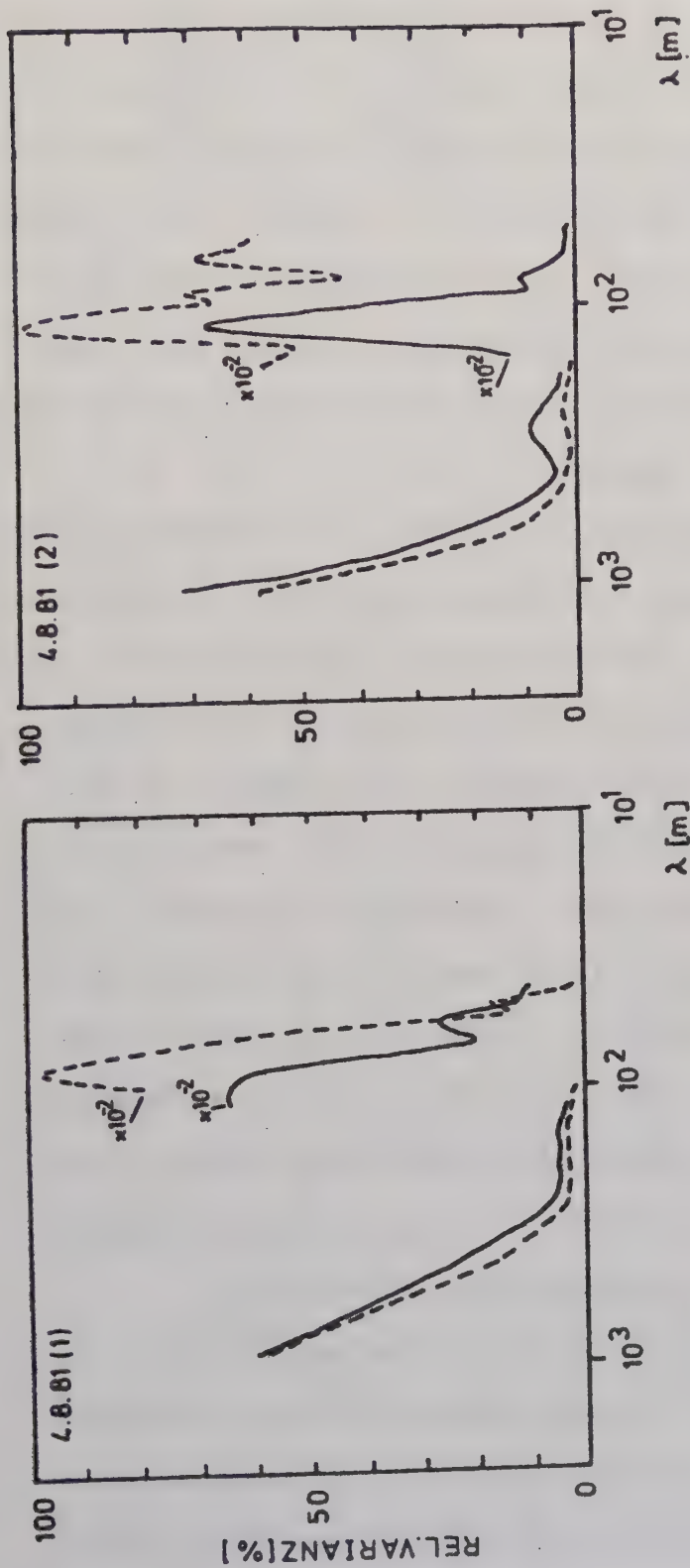


Abb. 53 : Relative Varianzspektren der vertikalen Ozonverteilung am Morgen des 4.8.81 (1) über dem Köln/Bonner Raum sowie in dessen Lee am Nachmittag 4.8.81 (2).

im Hinblick auf die Festlegung von horizontalen und vertikalen Gitterdistanzen in einem dreidimensionalen Ausbreitungsmodell photochemischer Luftverunreinigungen von grundlegender Bedeutung. Sind beispielsweise die horizontalen Gitterdistanzen eines dreidimensionalen Ausbreitungsmodells photochemischer Luftverunreinigungen größer als die Wellenlängen mit den höchsten Varianzbeiträgen in den Spektren der gemessenen Horizontalverteilungen, ist eine realistische Simulation des horizontalen Ozonfeldes in der MS über dem Meßgebiet nicht gegeben.

In Tab.11 sind in Abhängigkeit von Tageszeit, dem Meßgebiet sowie den meteorologischen Randbedingungen in der MS die Wellenlängen aufgelistet, deren relative Varianzanteile in den Spektren der horizontalen Ozonverteilung in den Intervallen von $1 < 5\%$, $5 < 10\%$, $10 < 50\%$ und $50 < 100\%$ liegen. Im Falle eindeutiger Bildung von anthropogenem Ozon im Lee des Rhein-Ruhrbereiches beträgt die kleinste Wellenlänge mit einem relativen Varianzanteil zwischen 5 und 10% im nachmittäglichen Ozonfeld in 300 m. ü.Gnd 14.6 km (Spalte RVA1 in Tab.11). Dies bedeutet, daß 90% - 95% der gemessenen Ozonvariationen von einem Modell erfaßt werden können, dessen horizontale Gitterdistanzen in einer Horizontalebene in 300-400 m ü. Grund dieser Wellenlänge entspricht.

Da das Verfahren der spektralen Varianzanalyse nur die Varianzen für diskrete Wellenlängenintervalle berechnet, stellen die in diesem Beispiel genannten prozentualen Anteile der von einem entsprechend skalierten Modell erfassbaren Ozonvariationen eine untere Grenze dar.

Tab.12 enthält analog zu Tab.11 die relativen Varianzanteile in den Spektren der vertikalen Ozonverteilungen, die in

Datum	Intervalle der relativen Varianz					Bem.
	1 < 5 %	5 < 10 %	10 < 50 %	> 50 %		
	λ [km]					
<u>RVA I</u>					überregionale Ozonverteilung während einer Oxidantienwetterlage	
7.8.81(1)	18.5, 22.0	32.9	44.0, 66.4, 131.9	-		
7.8.81(2)	32.9	44.0	66.4	131.9		
<u>RVA II</u>					horizontale Ozonverteilung im Lee des Rhein-Ruhrbereiches in nachmittäglichen MS während typischer Oxidantienwetterlagen	
6.8.81(2)	3.6, 4.4, 4.5, 4.7, 4.8, 5.3 6.6, 6.9, 7.3, 7.7, 8.2, 8.8, 10.1, 11.0, 12.0, 13.1, 18.5, 22.0, 131.9	14.6, 16.5, 26.4, 66.4	22.9, 44.0	-		
6.8.81(3)	14.6, 16.5, 26.4	18.5, 22.0, 32.9	44.0, 66.4, 131.9	-		
5.8.81(2)	12.0, 13.1, 14.6, 16.5, 18.5, 22.0, 26.4	32.9	44.0, 66.4, 131.9	-		
5.8.81(3)	26.4	32.9	66.4, 131.9	-		
27.8.80	12.0, 13.1, 14.6, 16.5, 18.5, 22.0, 26.4, 32.9	-	44.0, 66.4, 131.9	-		
<u>RVA III</u>					horizontale Ozonverteilungen im Lee des Rhein-Ruhrbereiches in der nachmittäglichen MS unter für die Oxidantienbildung ungünstigen met. Randbedingungen	
20.5.81	11.0, 12.0, 13.1, 16.5, 26.4, 32.9	44.0	66.4	131.9		
14.5.80	32.9	44.0	66.4	131.9		
<u>RVA IV</u>					horizontale Ozonverteilung in der morgendlichen MS über dem Rhein-Ruhrbereich während typischer Oxidantienwetterlagen	
31.7.80	4.7, 4.8, 5.3, 5.5, 6.9, 7.3, 7.7, 9.4, 10.1, 11.0, 12.0, 13.1, 14.6, 16.5	18.5, 22.0	44.0, 131.9	-		
6.8.81(1)	6.9, 7.3, 8.2, 8.8, 9.4, 13.1 14.6, 16.5, 22.0	26.4, 32.9	44.0, 66.4, 131.9	-		
4.8.81	8.8, 9.4, 10.1, 12.0, 14.6, 22.0	13.1, 131.9	32.9, 44.0, 66	-		

Tab.11 : Verteilung der Wellenlängen auf die Varianzenintervalle in den Spektren der horizontalen Ozonverteilung

Datum	Intervalle der relativen Varianz				Bemerkungen
	1 < 5 %	5 < 10 %	10 < 50 %	> 50 %	
	λ [km]				
<u>I</u>					
4.8.81(1)	105, 119, 140, 168, 210,	280	420	840	morgendliche vertikale Ozonverteilung in der unteren Troposphäre über dem Rhein-Ruhrbereich während typischer Oxidantienwetterlagen
4.8.81(2)	79, 111, 125, 148, 177, 222, 296	280	444	888	
5.8.81(1)	186, 223, 279	-	372, 559	1118	
5.8.81(2)	142, 170, 213	-	284, 427	854	
6.8.81	200, 267	-	400	801	
<u>II</u>					
4.8.81(3)	215	269, 358, 538	-	1076	nachmittägliche vertikale Ozonverteilung im Lee des Rhein-Ruhrbereiches während einer Oxidantienepisode
4.8.81(4)	242, 290, 363, 484	-	727	1454	
5.8.81(3)	-	691	-	1382	
5.8.81(3)	189, 236	315	422	945	
<u>III</u>					
20.5.81	161, 215	323	-	646	nachmittägliche vertikale Ozonverteilung im Lee des Rhein-Ruhrbereiches unter ungünstigen meteorologischen Randbedingungen
14.5.80	121, 181, 207, 242, 290, 363, 484	-	727	1454	

Tab.12 : Verteilung der Wellenlängen auf die Varianzintervalle in den Spektren der vertikalen Ozonverteilungen

den jeweiligen Intervallgrenzen liegen.

Die in Tab. 11 und 12 zusammengefaßten Ergebnisse der spektralen Varianzanalyse zeigen, daß ein Ausbreitungsmodell photochemischer Luftverunreinigungen für den Rhein-Ruhr-Bereich bei horizontalen Gitterdistanzen von 13.1 km in einer Horizontalebene von 235-400 m ü. Gnd. und vertikalen Gitterdistanzen von 79 m in einem Höhenbereich von 150-3000m ü. Grund mindestens 95% der gemessenen Ozonvariationen erfassen kann.

Es stellt sich nun die Frage, ob die in den Spektren auftretenden Maxima auf ein mehr oder minder stark ausgeprägtes Zufallsrauschen oder auf 'überzufällige' Ozonvariationen in den Horizontalverteilungen beruhen. Aufgrund des Stichprobencharakters der Varianzspektren wurde ein Testverfahren gegen die 'Population' verwendet, daß das Zufallsrauschen und die Erhaltungsneigung (Persistenz, 'rotes Markov-Spektrum') der Ozonverteilung berücksichtigt (siehe Anhang).

In Abb.54 sind als Beispiele zwei Varianzsspektren von horizontalen Ozonverteilungen sowie die entsprechenden Signifikanzschranken dargestellt. Die in Abb.55 zusammengefaßten signifikanten Varianzen in den berechneten Spektren der horizontalen Ozonfelder treten in verschiedenen Wellenlängenbereichen auf +).

Im Wellenlängenintervall von 2.6 bis 6.6 km liegen bevor-

+)Die Berechnung der Signifikanzschranken erfolgte mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion und der Chi-Quadrat-Verteilung (siehe Anhang).

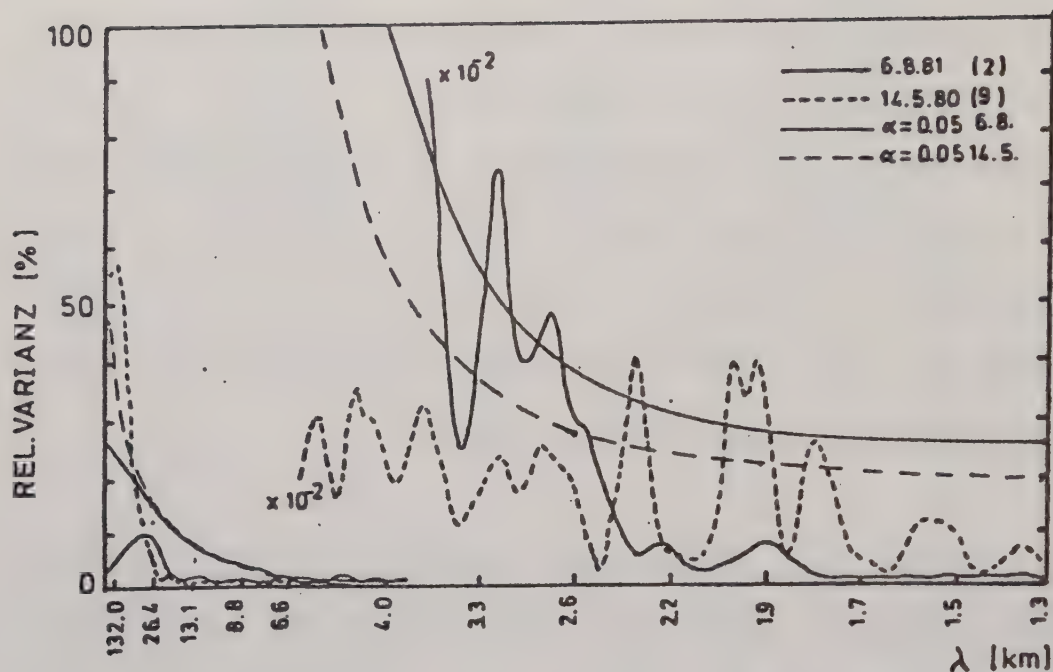


Abb.54 : Verlauf der Signifikanzschränken in den relativen Varianzspektren der horizontalen Ozonverteilungen, die unter für die Oxidantienbildung günstigen meteorologischen Randbedingungen in der MS(6.8.81) und unter ungünstigen meteorologischen Randbedingungen (14.5.80) im Lee des Köln/Bonner Raumes gemessen wurden.

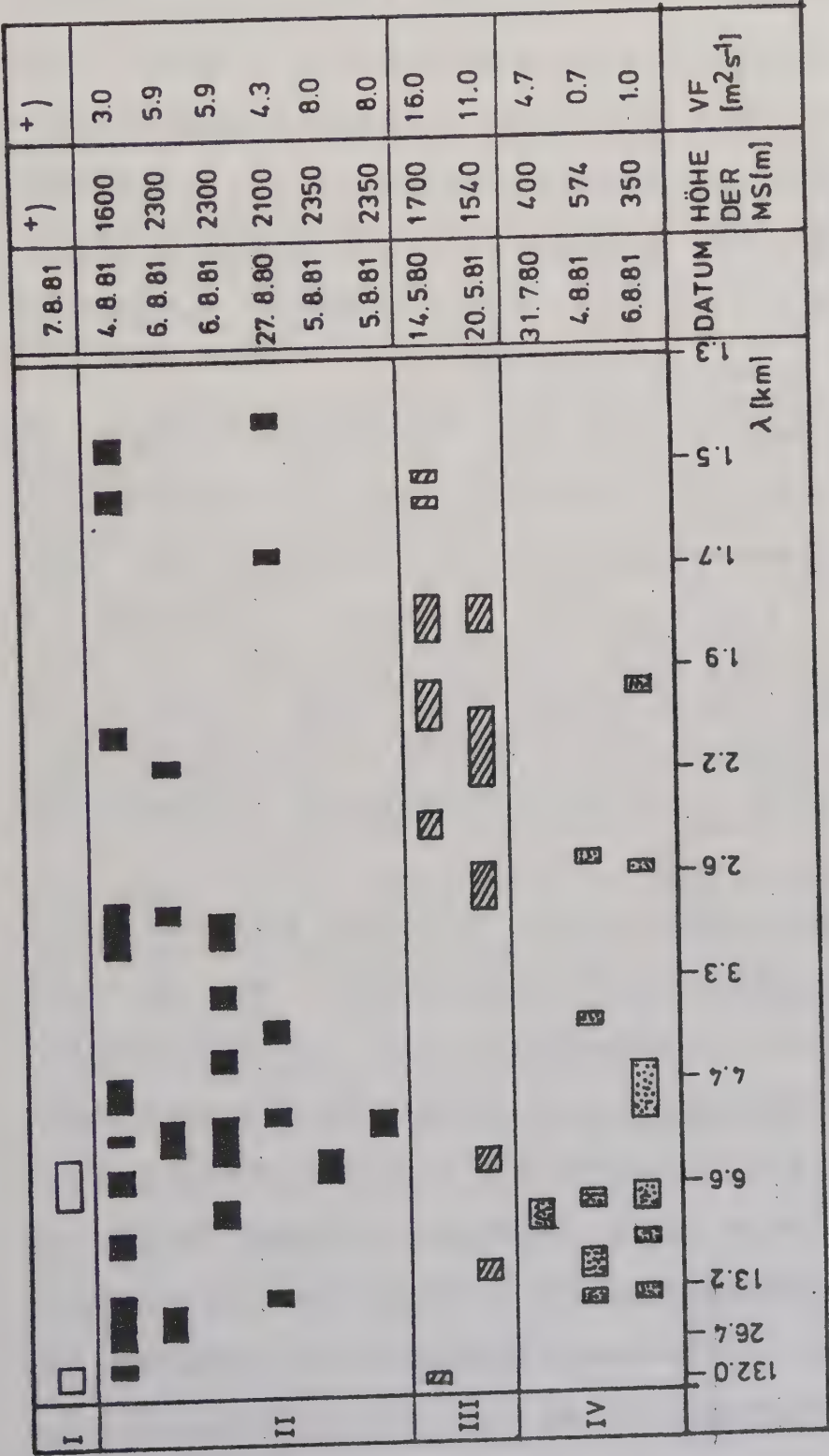


Abb.55 : Zusammenfassung der in den Varianzspektren der horizontalen Ozonverteilung auftretenden signifikanten Varianzanteilen in Abhängigkeit von der Wellenlänge, Tageszeit, Meßgebiet, meteorologischen Randbedingungen sowie dem Scale der Messung (I,II,III,IV siehe Text, +)= überregionale Ozonverteilung).

zugt signifikante Varianzen in den Spektren der horizontalen Ozonverteilungen vor, die während typischer Oxidantienwetterlagen im Lee des Rhein-Ruhrbereiches gemessen wurden (Abb.55 II). Unter ähnlichen meteorologischen Randbedingungen liegen signifikante Varianzmaxima im Spektralbereich von < 5 km in den Spektren der überregionalen horizontalen Ozonverteilung als Folge größerer Homogenität nicht vor (vgl. in Abb.55 I mit II).

Unter günstigen Ausbreitungs- und Transportbedingungen in der MS über demselben Meßgebiet treten in den Spektren dieser Horizontalverteilungen nur eine geringe Anzahl oder keine (14.5.) signifikanten Varianzen innerhalb des Wellenlängenintervalls auf (vgl.in Abb.55 II mit III). Vielmehr finden sich in diesen Spektren bevorzugt signifikante Varianzanteile in Wellenlängenbereichen unterhalb von 2.6 km.

Wie die Signifikanzprüfung zeigt, steht das Auftreten signifikanter Varianzanteile in den Spektren der horizontalen Ozonverteilung in Zusammenhang mit unterschiedlichen meteorologischen Randbedingungen (siehe Abb.55 rechte Randspalte). In Kap. 8.3 wird durch die Anwendung weiterer statistischer Analyseverfahren versucht, Aussagen darüber zu erhalten, welche Vorgänge in der verunreinigten Troposphäre zu überzufälligen Varianzbeiträgen in den Spektren der Ozonverteilungen führen.

8.3 SPEKTRALE KOPPELUNGEN ZWISCHEN DEN HORIZONTALEN VERTEILUNGEN DER NO_x- UND DER OZONKONZENTRATION SOWIE DER RELATIVEN FEUCHTE

Im Rahmen der weiteren Auswertung wurde die spektrale Korrelationsanalyse eingesetzt, um Informationen über den Längenscale zu erhalten, in dem Ozonbildungs- und Abbaumechanismen sowie Ausbreitungs-, Mischungs- und Transportvorgänge die Ozonvariation in der MS im Verlauf von Oxidantienepisoden bis zu 150 km Leedistanz vom Rhein-Ruhrbereich beeinflussen.

Zur Untersuchung des spektralen Zusammenhanges zwischen der horizontalen Feuchte-, NO_x- und Ozonverteilung wurden die höhenkonstanten Meßintervalle der jeweiligen simultan gemessenen Parameter in 300-400m ü. Gnd., in der morgendlichen und nachmittäglichen MS herangezogen.

Die Stickoxide (NO_x=NO+NO₂) können im photochemischen Reaktionskomplex der verunreinigten Troposphäre sowohl als Ozonquelle als auch als Ozonsenke wirksam werden (siehe auch Kap.2). Im Hinblick darauf sollte die Untersuchung der spektralen Ozon/NO_x-Koppelung Informationen über den Scale liefern, in dem die gemessenen Stickoxide die horizontalen Ozonverteilungen beeinflussen.

Darüberhinaus ist die Kenntnis der spektralen Koppelung des horizontalen Ozon- und Stickoxidkonzentrationsfeldes mit der horizontalen Feuchteverteilung als 'natürliche atmosphärische' Variable von wesentlicher Bedeutung, da die Variationen des horizontalen Feuchtefeldes eng mit vertikalen Bewegungsvorgängen in der Atmosphäre, beispielsweise mit konvektiven Prozessen, verknüpft sind. Die Untersu-

chung der spektralen Ozon/Feuchte-Koppelung sowie der NOx/Feuchte-Koppelung zwischen den jeweiligen Horizontalverteilungen sollte daher den Einfluß von vertikalen Bewegungs- und Transportvorgängen auf die Variationen des horizontalen Ozon- und Stickoxidfeldes erkennen lassen +).

Die spektrale Korrelationsanalyse, auch Kohärenzanalyse genannt, ermöglicht die Berechnung eines spektral aufgeschlüsselten Korrelationskoeffizienten, der Kohärenz(79). Sie stellt ein Maß für die spektrale Koppelung zweier Meßreihen dar (siehe Anhang). Im Falle von Koppelungen zweier Zufallsreihen sind die Kohärenzbeträge nicht signifikant von null verschieden, d.h. die Reihen sind im betrachteten Spektralbereich voneinander unabhängig. Beträgt die Kohärenz für alle Wellenlängen eins, dann sind die gekoppelten Reihen im statistischen Sinn vollständig voneinander abhängig. Beispielsweise nimmt die Kohärenz bei der Koppelung zweier identischer Reihen den Betrag eins an.

Die Abb.56 und 57 enthalten als Funktion der Wellenlänge die quadratischen Kohärenzen, die aus den Koppelungen zwischen den jeweiligen simultan gemessenen NOx-, Ozon- und Feuchteverteilungen berechnet wurden. Es handelt sich hierbei um die Koppelungen zwischen den Horizontalfeldern, die am 4.8. und 6.8.1981 während einer Oxidantienepisode in der morgendlichen MS über dem Köln-Bonner Raum in 250-400m ü.

+) Der Einfluß von H₂O im photochemischen Reaktionskomplex als OH-Quelle über die Ozonphotolyse nach:
 $O_3 + h\nu = O(^1D) + O(^2D)$ und $H_2O + O(^1D) = 2OH$ ist für die Oxidantienbildung in der verunreinigten Troposphäre von untergeordneter Bedeutung (85).

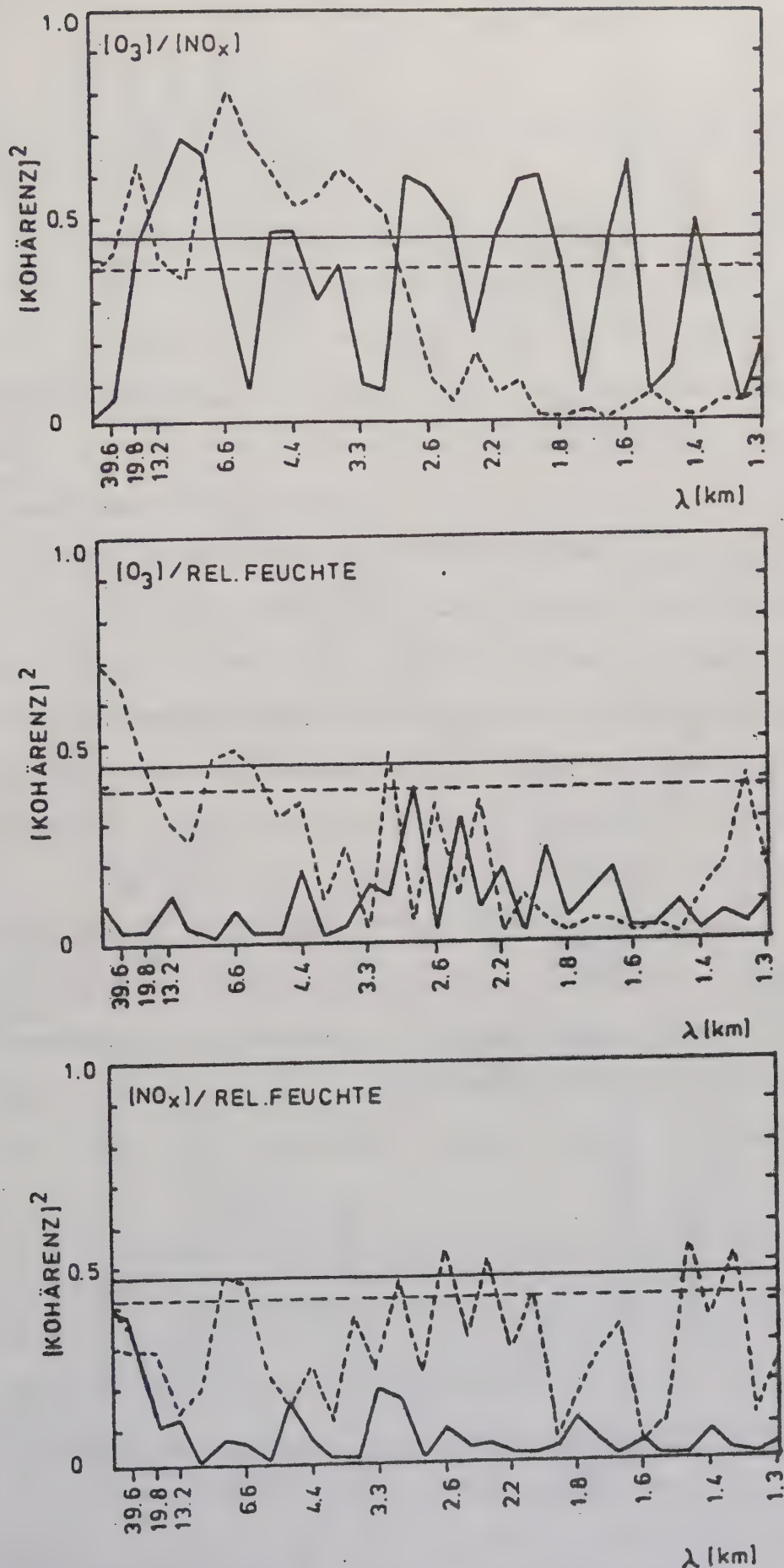


Abb. 56 : Kohärenzen der Ozon/ NO_x -, Ozon/Feuchte- und NO_x /Feuchte-Koppelungen am 4.8.81 und 6.8.81 zwischen den jeweiligen Horizontalverteilungen in der morgendlichen MS über dem Rhein-Ruhrbereich während einer Oxidantienepisode (Signifikanzschranken $\alpha = 0.05$, — 4.8.81, --- 6.8.81).

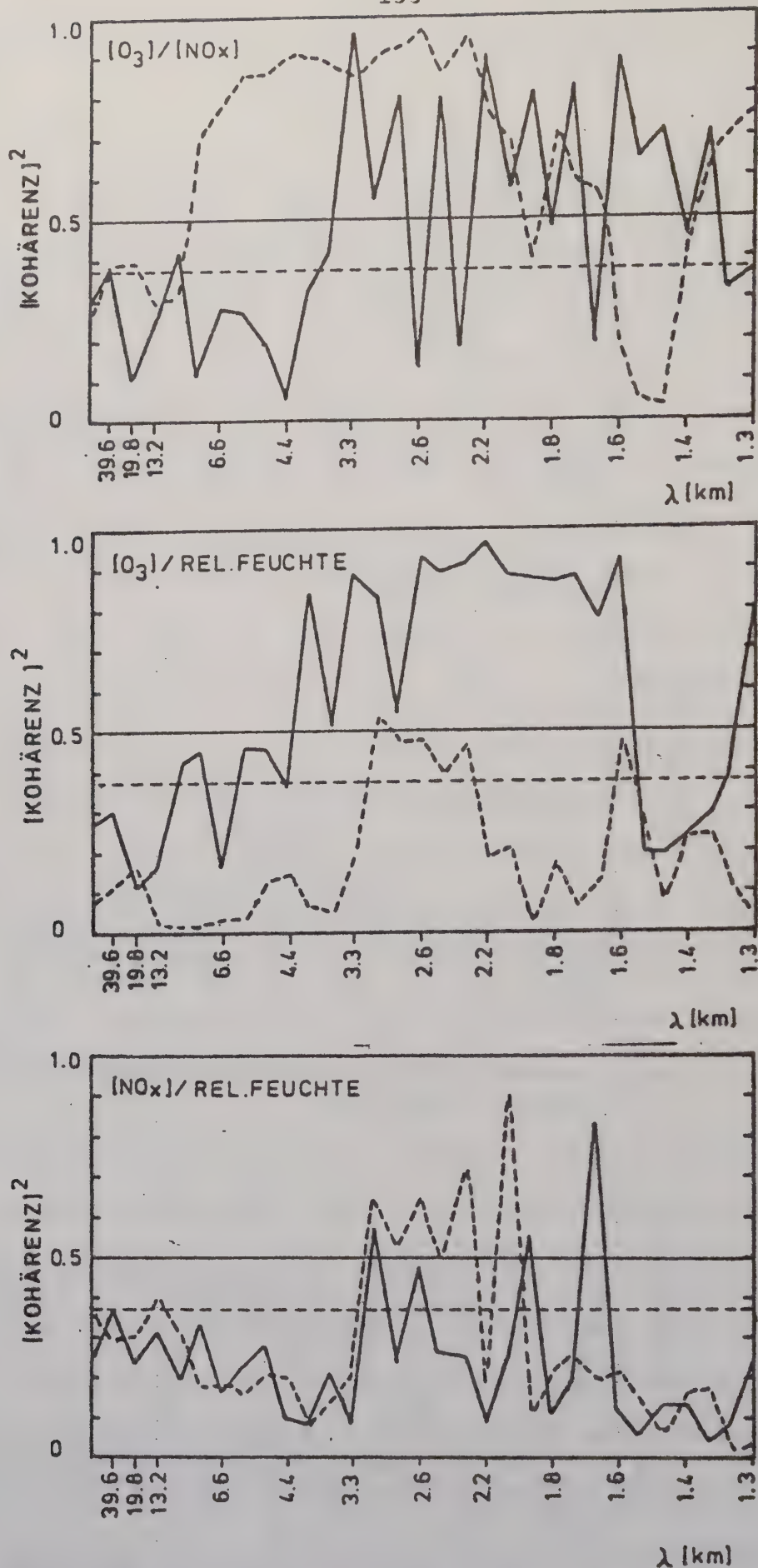


Abb. 57 : Kohärenzen der Ozon/ NO_x -, der Ozon/Feuchte- und der NO_x -Feuchte-Koppelung zwischen den jeweiligen Horizontalverteilungen in der nachmittäglichen Mischungsschicht im Lee des Rhein-Ruhrbereiches am 4.8. und 6.8.1981 während einer Oxidantienepisode (Signifikanzschranken $\alpha = 0.05$, — 4.8.81, - - - 6.8.81, 300-400m ü. Gnd.)

Gnd. sowie in der nachmittäglichen MS über den betreffenden Leebereichen gemessen wurden.

Der Vergleich zwischen den Kohärenzen in Abb.56 und Abb.57 zeigt, daß zwischen den horizontalen NOx-, Ozon- und Feuchteverteilungen in der morgendlichen MS über dem Köln-Bonner Raum sowie in der nachmittäglichen MS über den jeweiligen Leegebieten unterschiedliche, überzufällige spektrale Koppelungen bestehen.

Die Ozon-/NOx-Koppelungen sind in der nachmittäglichen MS über den Leegebieten durch hohe signifikante Kohärenzen im Bereich < 6 km gekennzeichnet (Abb.57). Demgegenüber sind die horizontalen Ozon-/NOx- Verteilungen in der morgendlichen MS über dem Köln/Bonner Raum auch in dem Spektralbereich > 6 km signifikant miteinander korreliert (Abb.56). Die horizontalen NOx- und Ozon-Verteilungen sind in der nachmittäglichen MS mit der Feuchteverteilung besonders im Spektralbereich von > 4.4 km signifikant gekoppelt, wogegen die Kohärenzbeträge unterhalb dieser Wellenlänge in den Koppelungen der entsprechenden Horizontalfelder in der morgendlichen MS nicht erreicht werden (vgl. Abb.56 mit Abb.57).

Die verschiedenartigen Kohärenzen weisen auf den Ablauf von Prozessen in der MS hin, die in unterschiedlichen Spektralbereichen signifikante Koppelungen zwischen den horizontalen Ozon-, NOx- und Feuchteverteilungen bewirken. Zur weiteren Klärung der Frage, welche Prozesse innerhalb der erfaßten Spektralbereiche sowohl zum Auftreten von signifikanten Varianzen in den Varianzspektren der horizontalen Ozonverteilung führen als auch signifikante

Koppelungen zwischen den NO_x-, Ozon- und Feuchteverteilungen hervorrufen, wurde das Verfahren der numerischen Bandpaßfilterung eingesetzt ((78) und dortige Literaturangaben).

8.4 NUMERISCHE BANDPASSFILTERUNGEN DER MESSREIHEN DER HORIZONTALEN NO_x-, OZON- UND FEUCHTEVERTEILUNG

Die numerische Bandpaßfilterung ermöglicht eine isolierte Betrachtung eines diskreten Wellenlängenintervalles in einer Meßreihe (78) (siehe Anhang). Hierbei wird die ursprüngliche Meßreihe so modifiziert, daß nur Variationen eines gewünschten Wellenlängenintervalls in der Meßreihe verbleiben.

Durch die Gegenüberstellung der bandpaßgefilterten Meßreihen der horizontalen NO_x-, Ozon- und Feuchteverteilung werden insbesondere die Phasenbeziehungen zwischen den Meßgrößen in einem diskreten Wellenlängenbereich deutlich. Die Phasenbeziehungen, als Kenngröße für die Art der Kopplung zweier Meßreihen, lassen in Verbindung mit den Kohärenzen als Maß für die Güte ihrer Koppelung Rückschlüsse auf den Einfluß von Wirkungsmechanismen auf die Ozonvariation in einem diskreten Spektralbereich zu. Darüberhinaus können die in den bandpaßgefilterten Meßreihen auftretenden Amplitudenvariationen Hinweise auf die Intensität von Prozessen geben, die im untersuchten Spektralbereich wirksam werden.

Zur Filterung der Meßreihen wurden drei Bandpaßfilter verwendet, deren Berechnung und Eigenschaften im Anhang zusammengefaßt sind. Der mit F20 bezeichnete Bandpaßfilter erfaßt alle Variationen der in einer Meßreihe im Wellenlängenbereich von 10-18 km mit einer maximalen Durchlässigkeit von $\lambda = 13$ km, F30 erfaßt alle Variationen von 15-27 km mit einer maximalen Durchlässigkeit bei $\lambda = 20$ km. Der Bandpaßfilter F5 erfaßt alle Variationen in

einer Meßreihe im Wellenlängenintervall von 1.6-6.6 km mit einer maximalen Durchlässigkeit von $\lambda = 3.3$ km.

In Abb.58 und 59 sind die bandpaßgefilterten Meßreihen der horizontalen Ozon-, NO_x- und Feuchteverteilung in der morgendlichen MS über dem Köln-Bonner Raum vom 4.8. und 6.8.1981 den entsprechenden Meßreihen in der nachmittäglichen MS im Lee des Köln-Bonner Raumes während einer Oxidantienepisode gegenübergestellt.

Die ausgeprägte Gegenphasigkeit zwischen den Meßreihen der Ozon- und NO_x-Konzentration in den Wellenlängenintervallen, die von den Filtern F20 und F30 erfaßt werden, ist nicht nur ein spezifisches Merkmal für die Koppelung der Horizontalverteilungen beider Spurengase in der morgendlichen MS im langwelligen Bereich sondern auch für die Koppelungen im Wellenlängenintervall von 1.6-6.6 km (vgl. Abb.58a-d).

Die in beiden Spektralbereichen wirksam werdenden Ozonabbaumechanismen kommen in diesem Falle als wesentliche Ursache für die gegenphasigen Koppelungen in Betracht, wobei insbesondere der hohe NO-Anteil an der NO_x-Konzentration aufgrund geringer Photolysefrequenzen nach der photostationären Gleichgewichtsbeziehung über die schnelle Reaktion $\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}$ zu einer raschen Verminderung des Ozons in der morgendlichen MS führt. Infolgedessen ist die enge, negative Korrelation zwischen der Ozon- und NO_x-Verteilung in der morgendlichen MS in den untersuchten Wellenlängenintervallen plausibel und wird durch signifikante Kohärenzen im Kohärenzspektrum bestätigt (siehe Abb.56).

In der nachmittäglichen MS im Lee des Köln-Bonner Raumes bestehen zwischen den mit F20 und F30 gefilterten Meßreihen der Ozon und NO_x-Konzentrationen keine eindeutigen Phasen-

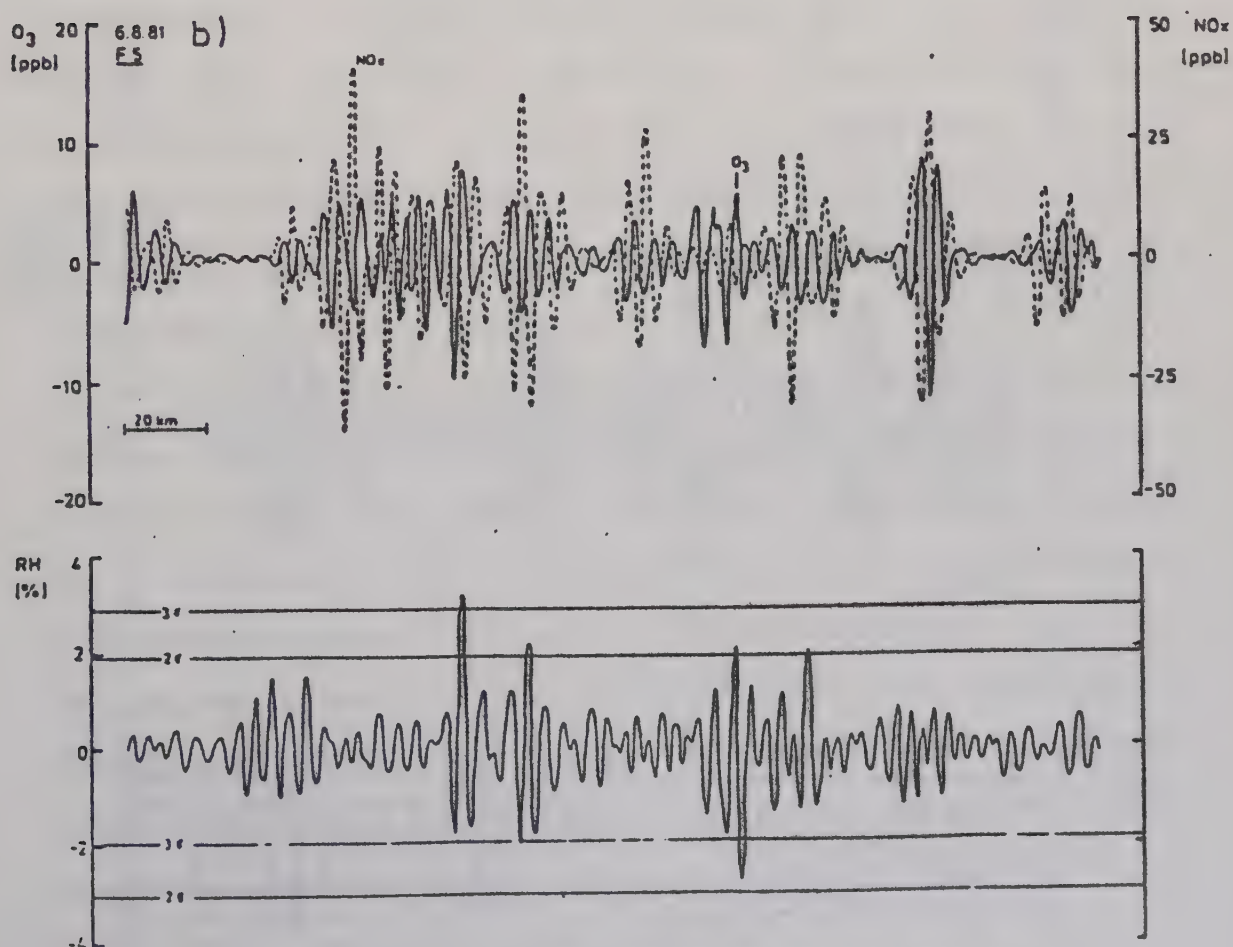
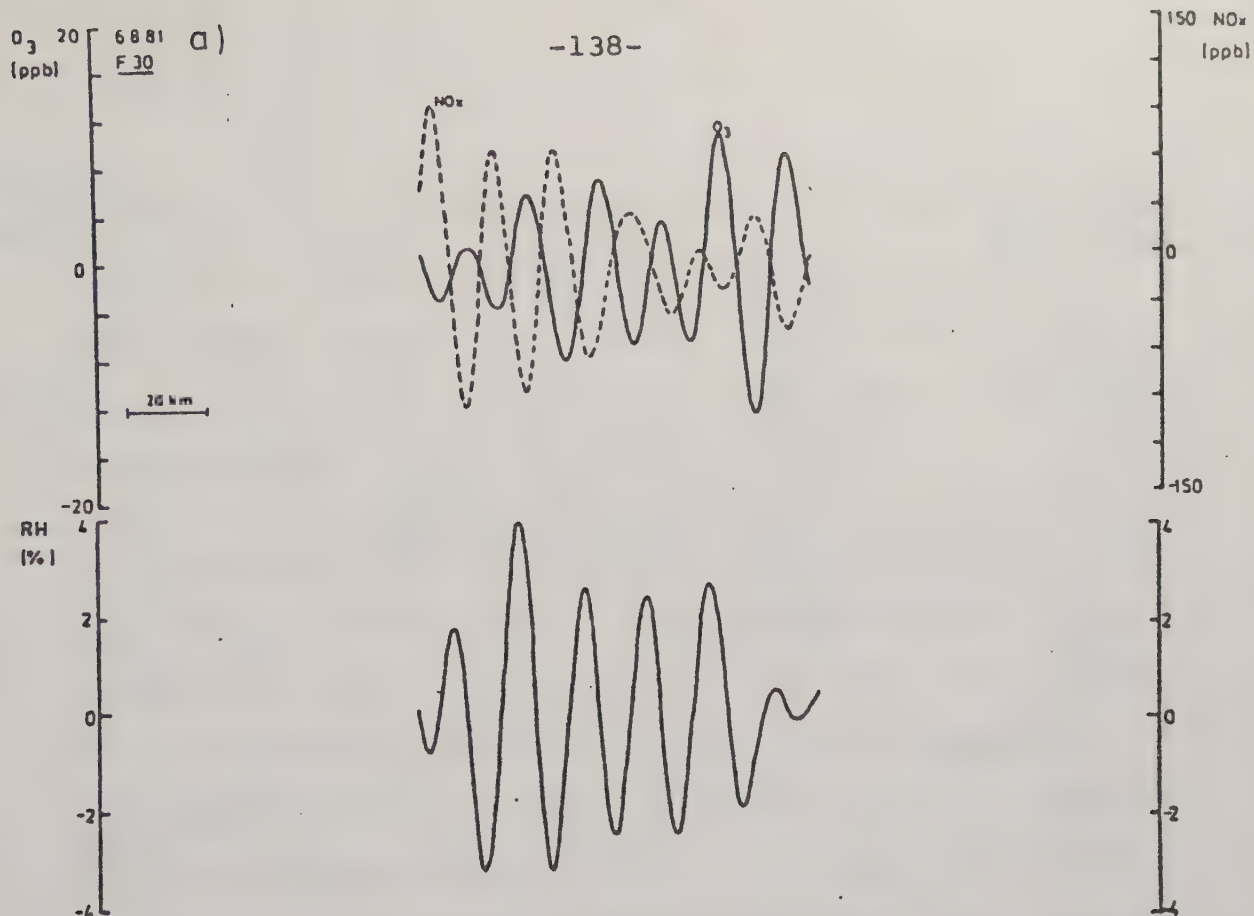


Abb. 58 : Bandpaßgefilterte Meßreihen der horizontalen Ozon-, NO_x -Feuchteverteilung in der morgendlichen MS über dem Raum Köln/Bonn/Leverkusen am 4.8. und 6.8.1981 in 250-350 m ü. Gnd. (Abb. 8a: F20, Abb. 8b: F5, Abb. 8c: F30, Abb. 8d: F5)

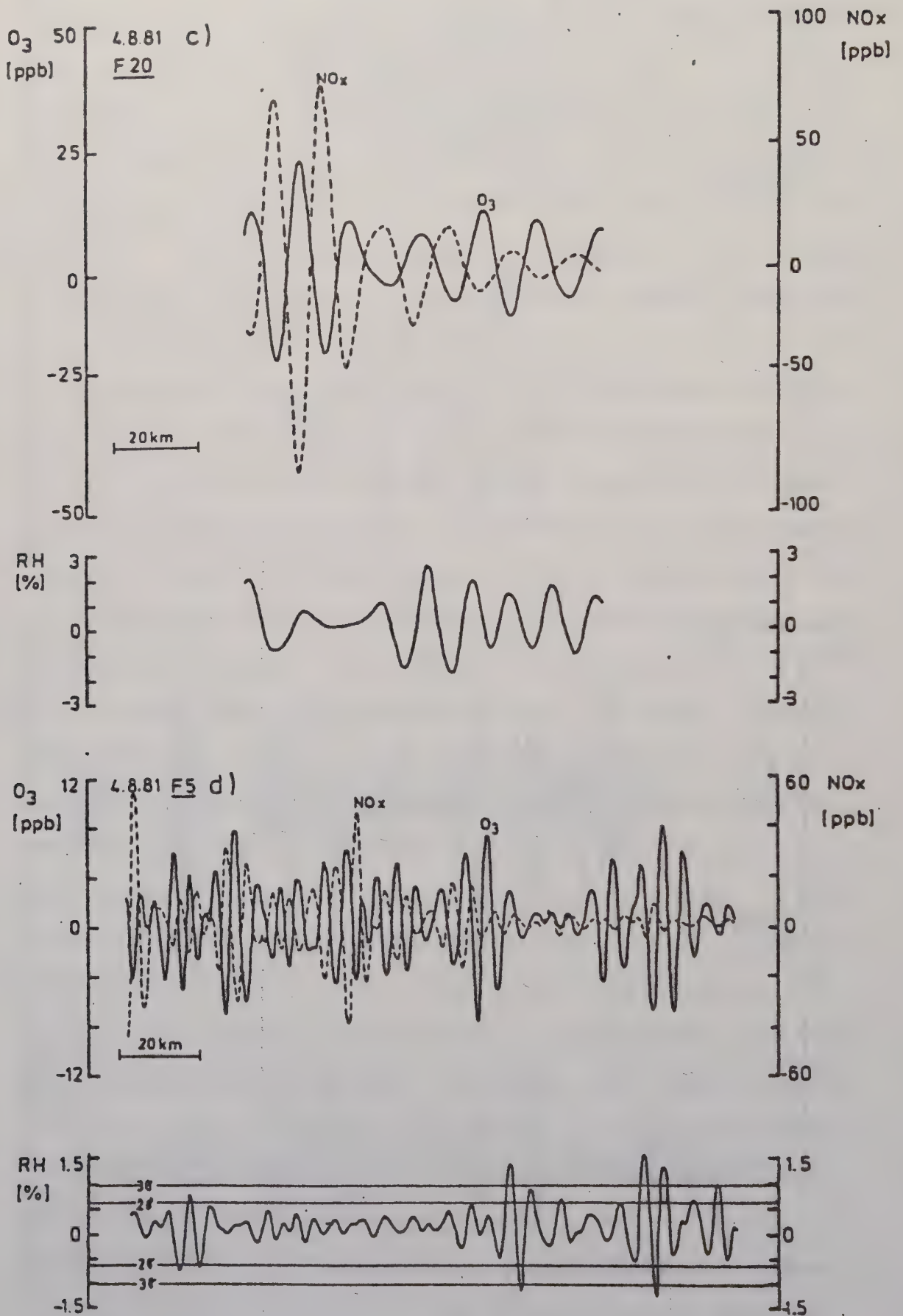


Abb.58 : Fortsetzung

beziehungen im Wellenlängenintervall von 10-40 km (Abb.59a,c,d). Die entsprechenden Ozon- und Feuchtevariationen sind nahezu in Phase, jedoch sind sie im Wellenlängenbereich >10 km kaum miteinander korreliert (siehe Abb.56).

Die Phasenbeziehungen und der spektrale Zusammenhang zwischen den horizontalen NOx-, Ozon- und Feuchte-Verteilungen zeigen, daß in den nachmittäglichen Horizontalverteilungen der gemessenen Feldgrößen die Ozonvariationen in Wellenlängenbereichen >10 km von den NOx- und Feuchtevariationen weitgehend entkoppelt sind. Dies steht insbesondere im Gegensatz zu den spektralen Zusammenhängen und Phasenbeziehungen der Ozon- und NOx-Verteilung in der morgendlichen MS. Offenbar wird die Ozonvariation im Wellenlängenbereich >10 km in der nachmittäglichen MS von Prozessen beeinflusst, die keine entsprechenden Variationen in der horizontalen NOx- und Feuchteverteilung bewirken.

Als Ursache für die weitgehende Entkoppelung der horizontalen Ozonverteilung von der Nox- und Feuchteverteilung im langwelligen Spektralbereich kommt das im photochemischen Reaktionsmechanismus bereits gebildete 'anthropogene' Ozon in Betracht, das in Verbindung mit advektiven Transportvorgängen zu Ozonvariationen im Wellenlängenbereich >10 km in der MS über den jeweiligen Leegebieten beiträgt. Dieser Sachverhalt wird durch die Tatsache bestätigt, daß an den betreffenden Tagen in der MS über den Leebereichen die Ozonvorbelastung im Luv der Ballungsräume eindeutig überschritten wird.

Darüberhinaus wird der Einfluß von horizontalen Transport-

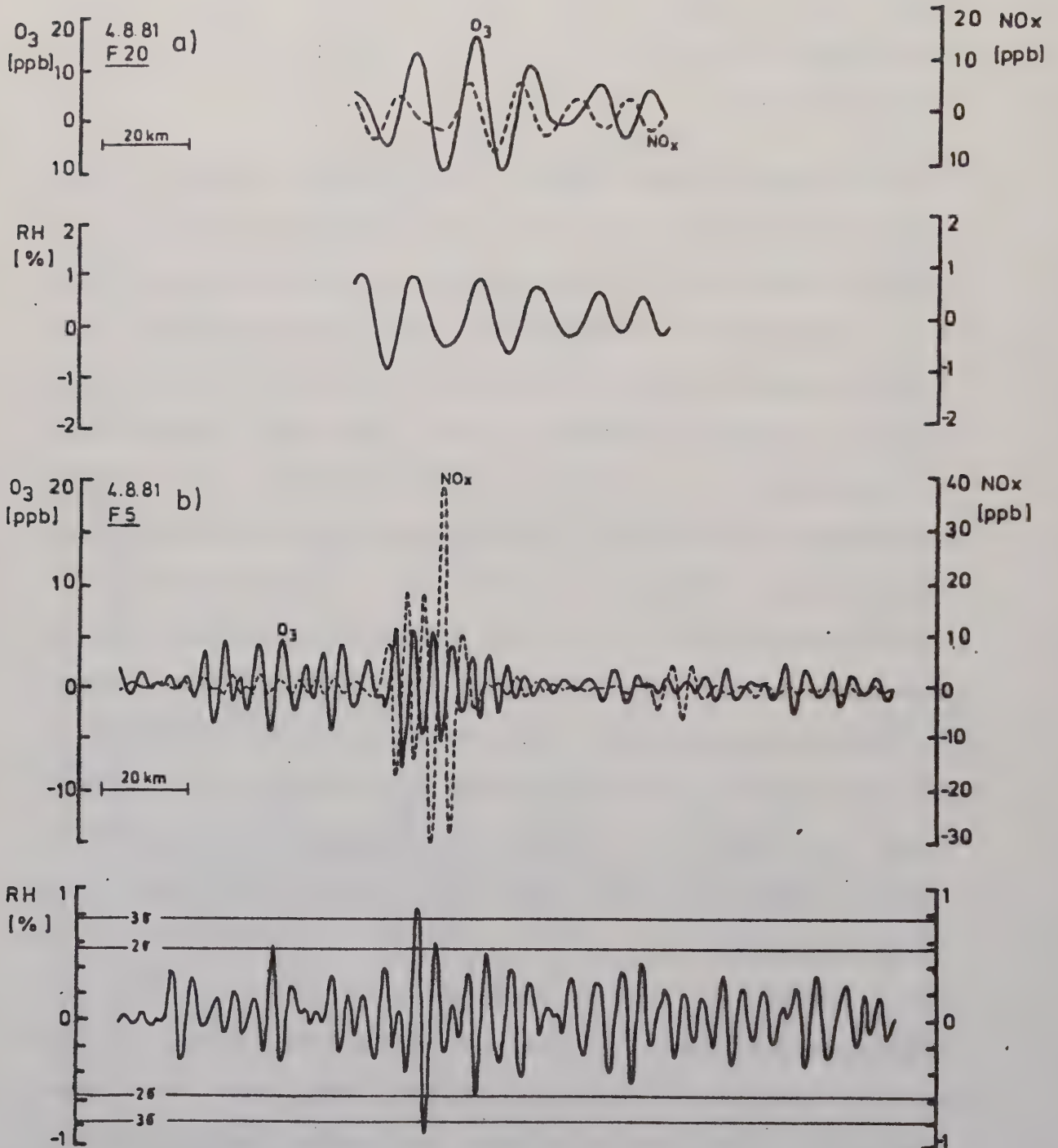


Abb.59 : Bandpaßgefilterte Meßreihen der horizontalen Ozon-, NO_x - und Feuchteverteilung in der nachmittäglichen MS im Lee des Raumes Köln/Bonn).

vorgängen im Zusammenhang mit Ozonbildungsprozessen in der MS auf die Ozonvariation in den Leebereichen wesentlicher Vorläuferquellgebiete sowohl durch das Auftreten der Ozonmaxima in Verbindung mit langwelligen Variationen >10 km im Horizontalfeld als auch durch die Einbeziehung der Vorläufer in den Ozonbildungsprozeß während ihres Transportes in der MS vom Ballungsraum in die betreffenden Leegebiete bestätigt (siehe Kap.7.4 und Kap.8.1).

Die mit F5 gefilterten Meßreihen zeigen, daß sich die Meßreihen der horizontalen Ozonverteilung im Lee des Köln-Bonner Raumes am Nachmittag des 4.8. und 6.8.1981 durch einen vorwiegend gegenphasigen Verlauf zur NO_x-Verteilung auszeichnen, wie es bereits zwischen den betreffenden Meßreihen in der morgendlichen MS im Wellenlängenintervall von 1.6 - 6.6 km der Fall ist (vgl. die in Abb.58 b,d u. Abb.59b,d,f mit F5 gefilterten Meßreihen). Dieses Verhalten steht in deutlichem Gegensatz zu den Phasenbeziehungen bei der Spurengase im Spektralbereich >10 km in der nachmittäglichen MS (siehe Abb.59 a,c,e). Diese enge, vorwiegend gegenphasige Ozon/NO_x-Koppelung wird durch die hohen, signifikanten Kohärenzen in dem Wellenlängenbereich von 1.6 - 6.6 km im Kohärenzspektrum bestätigt (siehe Abb.57).

Grundsätzlich kommen als Ursachen für diese Art der Kopplungen zwischen der Ozon/NO_x-Horizontalverteilung in der nachmittäglichen MS die Ozonabbau- und Bildungsprozesse sowie die Austausch-, Mischungs- und Transportvorgänge in Frage.

In Zusammenhang mit atmosphärischen Bewegungsvorgängen im

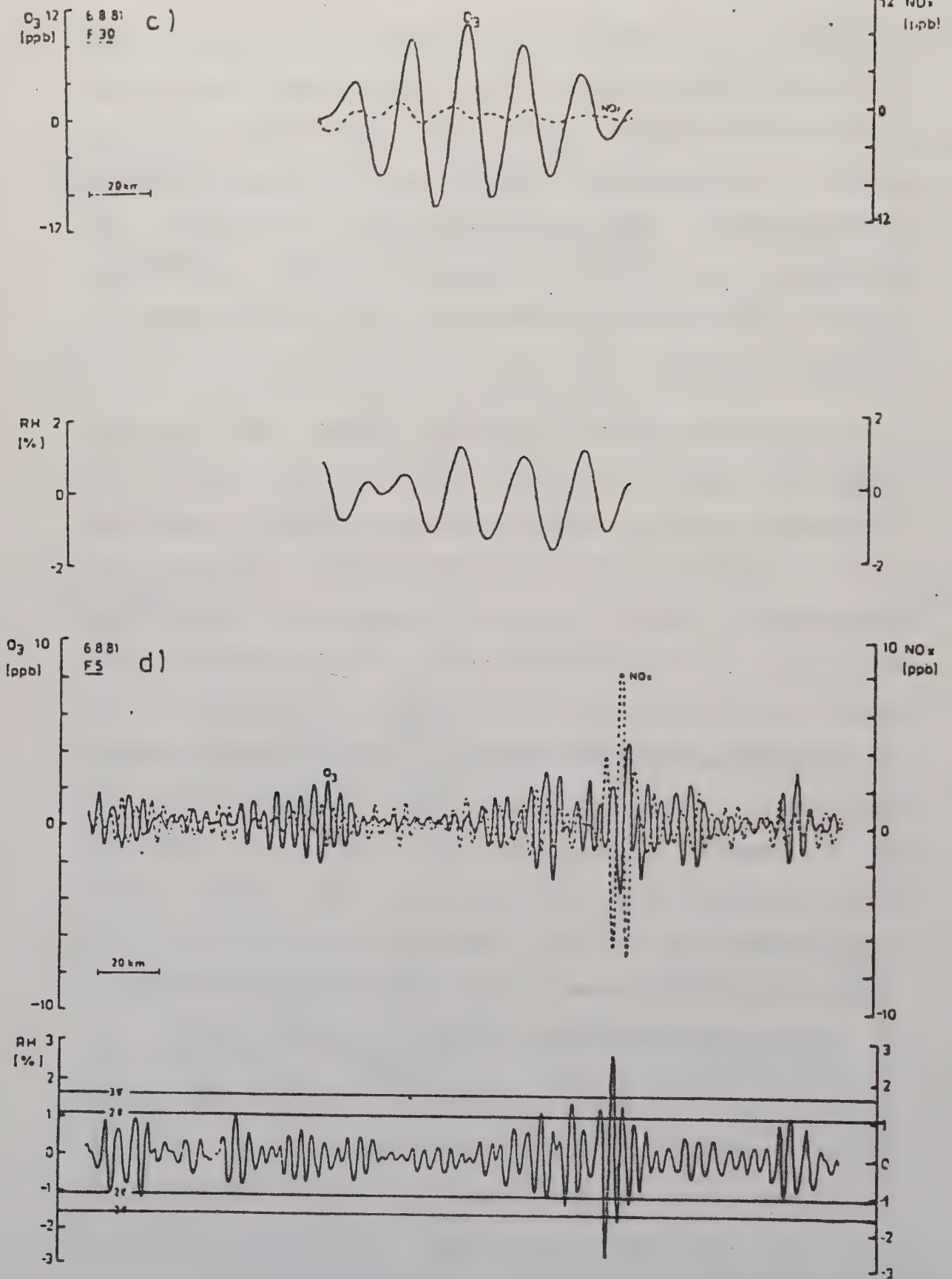


Abb.59 : Fortsetzung

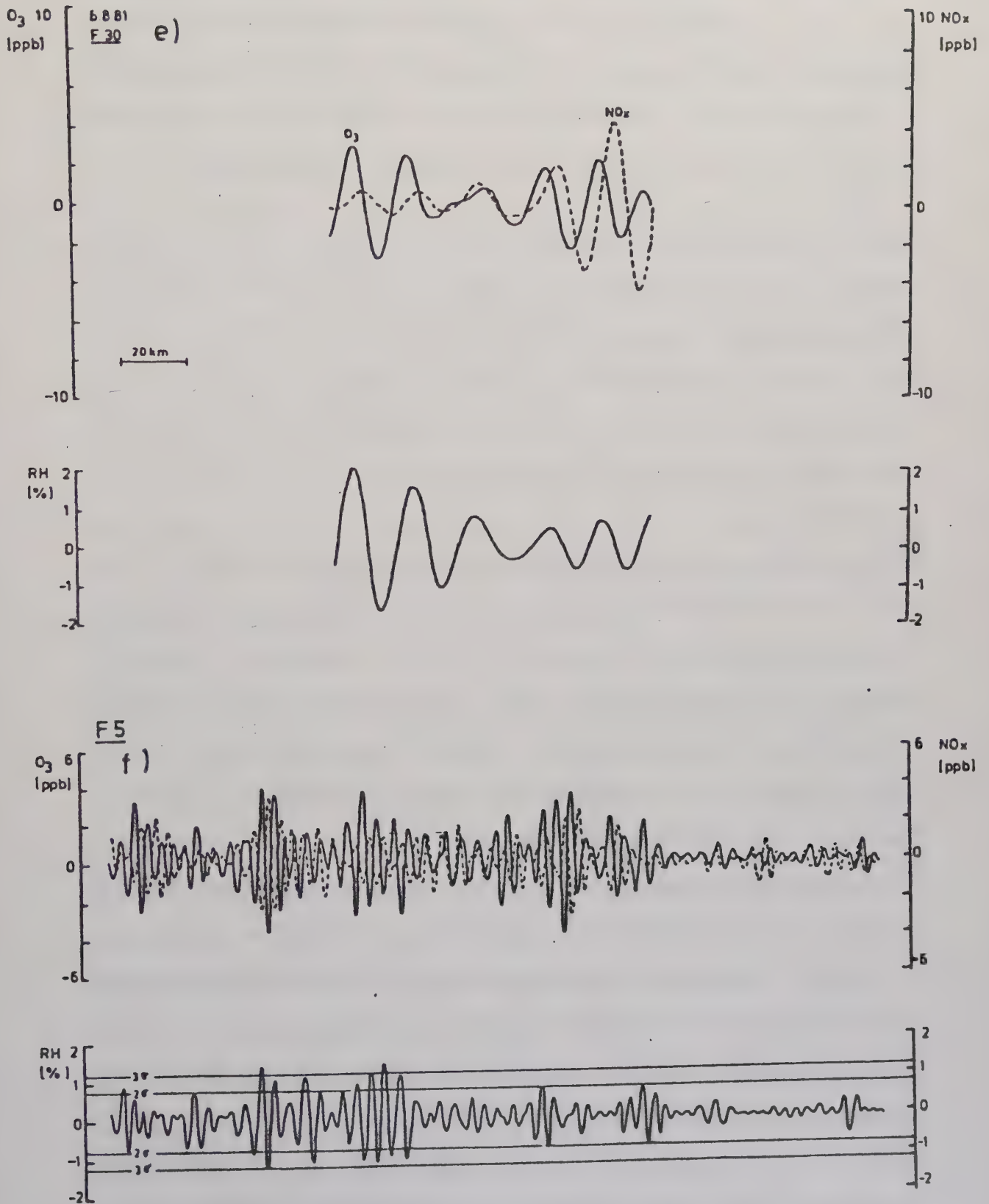


Abb.59 : Fortsetzung

untersuchten Längenscale von 1.6-6.6 km dürften insbesondere neben kleinräumigen, orographisch bedingten Vertikalbewegungen und Windsystemen konvektive Vertikaltransporte die Ozon- und NO_x-Variation in der nachmittäglichen MS während typischer Oxidantienwetterlagen beeinflussen.

Bei dem Phänomen der Konvektion handelt es sich während sommerlicher Hochdruckwetterlagen um Luftvolumina (Konvektionselemente), die mit Vertikalgeschwindigkeiten von 0.5-3 m/s und mit Wachstumsraten ihrer horizontalen und vertikalen Ausdehnung von 0.5 - 1 m/s bis zu einer Höheninversion aufsteigen. Diese begrenzt in der Regel den Konvektionsraum in der Höhe.

Die Bildung solcher Konvektionselemente beruht im Falle der natürlichen Konvektion auf horizontalen Dichteunterschieden in den bodennahen Luftschichten. Die Konvektion besitzt während strahlungsreicher, sommerlicher Hochdruckwetterlagen ihre größte Intensität in den Nachmittagsstunden und äußert sich - sofern ein ausreichendes Wasserdampfangebot vorhanden ist - im Auftreten von Cumulusbewölkung. Die charakteristische horizontale Ausdehnung der Konvektionselemente beträgt im Falle schwacher bis mäßiger Konvektion 0.5-5 km +). Die mittlere Lebensdauer eines Konvektionselementes beträgt je nach Intensität 10 min- 1 h (80,81).

In Abhängigkeit von den thermischen Eigenschaften der Erdoberfläche sowie der Orographie treten die konvektiven Elemente in organisierter Weise, in zellenförmig angeordneten Strukturen auf (80). Neben der natürlichen Konvektion ist

+) Klassifizierung der Konvektion nach Wippermann (80).

beipieelsweise die Konvektion in Kühlturmfahnen als ein künstlich erzeugter Konvektionsvorgang zu nennen.

Das Auftreten von konvektiven Vorgänge war während der Messungen durch die meist vorhandene leichte bis mäßige Cumulusbewölkung gekennzeichnet.

Untersuchungen zur Konvektion in der Mischungsschicht bei konvektiven Wetterlagen zeigen, daß mit dem Auftreten von konvektiven Elementen positive Vertikalgeschwindigkeiten mit entsprechenden Variationen im horizontalen Feuchtefeld verknüpft sind (82,83).

Im Hinblick auf den Einfluß konvektiv bedingter Vertikaltransporte auf die NO_x- und Ozon-Horizontalverteilungen in der nachmittäglichen MS in 300-400 m ü.Gnd. wurde daher die spektrale Koppelung beider Spurengase mit den simultan gemessenen Feuchteverteilungen untersucht.

Die Kohärenzspektren in Abb.57 zeigen, daß signifikante Koppelungen zwischen den NO_x- bzw. Ozonverteilungen und dem horizontalen Feuchtefeld in der nachmittäglichen MS über den jeweiligen Leebereichen besonders im konvektiven Längenenscale von 1.3 - 3.5 km vorliegen.

Der Vergleich der mit F5 gefilterten Reihen der gemessenen Spurengase und der relativen Feuchte in der nachmittäglichen MS in Abb.59b,d,f zeigt deutlich, daß offenbar die Amplitudenvariationen in der Feuchteverteilung mit entsprechenden Amplitudenvariationen im horizontalen NO_x- und Ozonkonzentrationsfeld verknüpft sind (vgl. Abb.58d, 59d u.f). Überschreiten die Feuchteamplituden in den betreffenden Meßreihen die 3 Sigma Grenze, so erreichen die Amplituden in den NO_x- und Ozon-Meßreihen Maximalwerte. In diesen Fällen ist der gegenphasige Verlauf zwischen den

Ozon- und den NO_x-Meßreihen besonders ausgeprägt. Besonders auffällig sind die Koppelungen der NO_x- und Ozonamplitudenvariationen mit den Variationen der Feuchteamplituden in den betreffenden Meßreihen.

Dieses Verhalten zeigt, daß offenbar die Intensität von konvektiven Prozessen sowohl die Amplituden in den NO_x- und Ozon-Horizontalverteilungen als auch deren Phasenbeziehungen im Spektralbereich von 1.6-5.6 km in der nachmittäglichen MS im Lee des Köln- Bonner Raumes beeinflussen.

Der Einfluß von konvektiven Vorgängen auf die horizontale Ozonverteilung ist aufgrund der im Gegensatz zu den Amplituden der langwelligen Variationen kleineren Amplituden im konvektiven Scale als gering anzusehen (vgl. Abb.59 F5 mit Amplituden der tiefpaßgefilterten Meßreihen TI in Abb.45).

Ein wesentlicher Beitrag von in Konvektionselementen gebildeten Ozons zu den in der nachmittäglichen MS auftretenden Ozonmaxima, wie es beispielsweise von Wiese (45) postuliert wird, kann nach Ergebnissen dieser statistischen Analyse nicht bestätigt werden.

Der vorwiegend gegenphasige Verlauf der mit F5 gefilterten NO_x- und Ozonmeßreihen bei hohen Feuchteamplituden in der nachmittäglichen MS deutet darauf hin, daß in 300-400m ü. Gnd. durch konvektiv bedingte vertikale Transportvorgänge bodennaher Emissionen eine Ozonverminderung in den betrachteten Fällen erfolgt.

9.0 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSBEMERKUNGEN

Erste simultane Messungen der C2-C8-Kohlenwasserstoff (Kw)-, der Stickoxid ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)- und der Ozonkonzentrationen sowie meteorologischer Variabler im Photosmog des Ruhrgebietes und des Köln/Bonner Raumes mit instrumentierten Flugzeugen lieferten grundlegende Informationen über das räumliche und zeitliche Verhalten der anorganischen und organischen Vorläuferkomponenten sowie des Ozons als Leitsubstanz für Photooxidantien in der verunreinigten Troposphäre.

Hierbei wurden besonders die Einflüsse der Kw-Emissionsverteilung, der spezifischen Emissionsspektren wesentlicher Kw-Quellengruppen auf die Zusammensetzung des troposphärischen Kw-Spektrums im Nahbereich der Ballungsräume, sowie der Einfluß unterschiedlichen luftchemischen Verhaltens einzelner Kw-Komponenten in der unteren Troposphäre bis zu einer Entfernung von maximal 150 km von den jeweiligen Ballungsgebieten und bis zu einer Höhe bis 6 km ü.Gnd. deutlich.

Die gegenwärtigen Modellvorstellungen über die Bildung des 'anthropogenen' Ozons und der damit verbundenen Reaktionsabläufe im heterogenen physikalisch-chemischen System der verunreinigten Troposphäre konnten durch die Analyse des Zeitverhaltens der Vorläuferkomponenten im wesentlichen bestätigt werden. Dies betrifft insbesondere die Einbeziehung der Vorläufer in die Oxidantienbildung während ihrer Transmission in der MS von den Vorläuferquellgebieten in die Leebereiche der Ballungsräume im regionalen Scale.

In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, daß der Abbau der reaktiven Kw-Komponenten sowie der NO_x-Abbau in der verunreinigten Troposphäre im wesentlichen nach einer Reaktion pseudo 1. Ordnung erfolgt. Die Alkenabbauraten betragen unter 'Photosmog Bedingungen' im Mittel $0.2-0.6 \text{ h}^{-1}$ (C₃ H₆, C₂ H₄), die NO_x-Abbauraten betragen $0.19 \pm 0.11 \text{ h}^{-1}$ im Zeitintervall von 8-18:00 MEZ. Die Berechnungen der mittleren OH-Konzentration auf der Grundlage der Alkenabbauraten ergab OH-Konzentrationen von $2.2-14 \times 10^{-6}$ Moleküle cm⁻³ in der MS zwischen 8-18:00 MEZ.

Die Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen meteorologischen Variablen und der 'anthropogenen' Ozonbildung zeigten, daß die Bildung eines Ozonüberschusses im Lee der Ballungsräume Köln/Bonn und dem Ruhrgebiet gegenüber der Ozonvorbelastung im Luv nach einer Transportzeit von 3.5-7 h einsetzt und im Zusammenhang mit unterschiedlichen meteorologischen Randbedingungen in der MS steht.

Darüberhinaus zeigen die aus regionaler Produktion stammenden Ozonanteile einen engen signifikanten Zusammenhang mit der mittleren Windgeschwindigkeit in der MS ($\bar{v}$) und dem Ventilationsfaktor (Produkt aus Mischungsschichthöhe und $\bar{v}$) bei vorwiegend stabil/neutraler Schichtung der unteren Troposphäre.

Dies weist auf den bestimmenden Einfluß dieser meteorologischen Variablen auf die Reaktionsabläufe im Photosmog sowie auf die Akkumulation des 'anthropogenen' Ozons in der MS über den Leebereichen der jeweiligen Ballungsräume hin.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit des aus regionaler Produktion stammenden Ozonanteils am nachmittäglichen Konzentra-

tionsmaximum in der MS über den Leebereichen von den $[Kw]$ / $[NOx]$ -Verhältnissen in der morgendlichen MS über den wesentlichen Vorläuferquellgebieten untersucht, um Hinweise über die Minderung der nachmittäglichen Ozonbelastung durch Reduzierung der morgendlichen Vorläuferemissionen in den Ballungsräumen zu erhalten.

Es zeigte sich, daß in Übereinstimmung mit entsprechenden Smogkammerexperimenten $[Kw]$ - / $[NOx]$ -Verhältnisse von 2-12 in der morgendlichen MS die im Tagesverlauf einsetzende Ozonbildung begünstigen. Die Reduzierung der Kw- und NOx-Emissionen müßte dahingehend erfolgen, daß die $[Kw]/[NOx]$ -Verhältnisse in der morgendlichen MS nicht in dem Bereich der für die Ozonbildung günstigen Verhältnissen liegen. Weitere diesbezügliche Messungen sind jedoch notwendig, um einen gesicherten empirische Zusammenhang zwischen den Vorläuferemissionen in den Ballungsräumen des Rhein-Ruhrbereiches und der maximalen Ozonbelastung in der MS während typischer Oxidantienwetterlagen zu finden.

Die Berechnung von Netto-Ozonmassenflüssen- als Grundlage für Ozon-Bilanzrechnungen- ergaben Netto-Ozonmassenflüsse zwischen 33-50 t/h in der nachmittäglichen MS im Lee des Ruhrgebietes und des Köln/Bonner Raumes. Die Hochrechnung auf die Netto- Ozonproduktion pro Tag (d) ergab für das Ruhrgebiet eine mittlere Ozonmenge von 175 t/d.

Die Messungen der NO₂-Photolysefrequenz (j_{NO_2})- als wesentlicher Einflußgröße bei der Ozonbildung im Photosmog- zeigten im Gegensatz zu der in den meisten reaktionskinetischen Modellen getroffenen Annahme einer Höhenkonstanz von j_{NO_2} in den unteren 3 km der verunreinigten Troposphäre einen

ausgeprägten Gradienten. Die Einflüsse von Zenithwinkel, Verschmutzungsgrad der unteren Troposphäre (Aerosolgehalt) und meteorologischer Variabler auf die Struktur der jNO₂-Höhenverteilung konnten qualitativ gezeigt werden.

Der Vergleich der Messungen mit einem Strahlungsübertragungsmodell zur Berechnung des Raum-Zeitverhaltens von jNO₂ bestätigte die Eignung dieser Modellrechnung zur Verwendung in einem entsprechenden reaktionskinetischen Modell.

Ferner wurden die Variationsstrukturen der räumlichen Ozonverteilung sowie die spektrale Koppelung zwischen den horizontalen NO_x-, Feuchte- und Ozonfeldern mit Hilfe von statistischen Methoden der Zeitreihenanalyse (Numerische Tiefpaß-, Hochpaß- und Bandpaßfilterung, Spektrale Varianz- und Korrelationsanalyse) untersucht. Es ergaben sich folgende Resultate:

Während typischer Oxidantienwetterlagen finden in der nachmittäglichen MS über Leebereichen der Ballungsräume Ruhrgebiet, Köln/Bonn, Mannheim/Ludwigshafen, Stuttgart und München Akkumulationen von 'anthropogenem' Ozon in der MS in Höhen zwischen 300 und 400 m ü. Gnd. statt. Diese zusammenhängenden Bereiche erhöhter Ozonkonzentrationen besitzen im horizontalen Konzentrationsfeld bei einer Leedistanz bis maximal 150 km Entfernung vom jeweiligen Ballungsraum eine Ausdehnung von 20-60 km und sind mit dem Auftreten von Ozonmaxima gekoppelt.

Der Einfluß der Emissionen von Ballungsräumen im überregionalen Ozonfeld äußert sich nicht nur durch das

Auftreten von Ozonmaxima in der MS über den jeweiligen Leebereichen, sondern auch durch erhöhte kurzwellige Variationsanteile mit Wellenlängen < 20 km.

Insbesondere zeigte die spektrale Varianzanalyse der horizontalen Ozonverteilung, daß in Abhängigkeit vom Meßgebiet, dem Scale der Messung sowie den meteorologischen Variablen charakteristische Variationsstrukturen im horizontalen Ozonfeld auftreten. Darüberhinaus lieferte die spektrale Varianzanalyse Informationen über die Skalierung von dreidimensionalen Ausbreitungsmodellen photochemischer Luftverunreinigungen. So kann ein solches Modell für den Rhein-Ruhrbereich bei horizontalen Gitterdistanzen von 13.1 km in einer Horizontalebene von 235-400 m ü. Gnd. und vertikalen Gitterdistanzen von 79 m im Höhenbereich von 150 m -3000 m ü. Gnd. mindestens 95% der gemessenen Ozonvariationen erfassen.

Durch die Untersuchung der spektralen Koppelungen zwischen den horizontalen NOx-, Feuchte- und Ozonfeldern mit Hilfe der Kohärenzanalyse und der Anwendung numerischer Bandpaßfilterungen konnte der jeweilige Längenscale erfaßt werden, in dem die Ozonbildungs- und Abbaumechanismen sowie horizontale und vertikale Transportvorgänge die Ozonvariationen im horizontalen Konzentrationsfeld in der MS im Höhenbereich zwischen 235 und 400 m ü. Gnd. bestimmen. Dies wurde anhand von Fallstudien gezeigt.

Der Einsatz der statistischen Methoden der Zeitreihenanalyse dokumentiert deren Leistungsfähigkeit im Hinblick auf die Beurteilung und Interpretation der Messungen.

Diese Verfahren sollten daher nicht nur in diesem Anwendungsbereich , sondern beispielsweise auch im Rahmen einer weitergehenden Immissionsstatistik eingesetzt werden.

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in der verunreinigten Troposphäre wurde angestrebt, Kenntnisse über das räumlich-zeitliche Verhalten der Vorläuferkomponenten und des 'anthropogenen' Ozons sowie über Einflüsse der dieses Verhalten bestimmenden physikalisch-chemischen Variablen zu gewinnen.

Die Bildung und die Akkumulation des 'anthropogenen' Ozons in der MS über den Leebereichen von Ballungsräumen während typischer Oxidantienwetterlagen wurde hierbei wie folgt dokumentiert:

- a) Die maximalen Ozonkonzentrationen in der nachmittäglichen MS im Lee der Ballungsräume sind gegenüber der Ozonvorbelastung im Luv und dem natürlichen Ozonpegel oberhalb der MS eindeutig erhöht.
- b) Die gegenwärtigen Vorstellungen über den Ablauf des Reaktionsmechanismus der Ozonbildung in der verunreinigten Troposphäre wurden durch die Analyse des Zeitverhaltens der gemessenen Vorläuferkomponenten bestätigt.
- c) Die Variationsstruktur der horizontalen Ozonverteilung im Lee der Ballungsräume im regionalen Scale unterscheidet sich eindeutig vom überregionalen Ozonfeld.
- d) Es treten zwischen den Variationsstrukturen des horizontalen Ozonfeldes in der MS im Lee der Ballungsräume Köln/Bonn/Ruhrgebiet während typischer Oxidantienwetterlagen und für die Ozonbildung weniger günstigen meteorologischen Randbedingungen deutliche Unterschiede auf.

Die gewonnenen Ergebnisse sind für Modellrechnung von grundlegender Bedeutung und sollen dazu beitragen, eine realistische Modellierung der Oxidantienbildung zu gewährleisten. Hieraus können Erkenntnisse über Maßnahmen zur Minderung der Oxidantienbelastung im regionalen aber auch im überregionalen Scale gewonnen werden. Im Hinblick

auf die schädigende Wirkung der Oxidantien auf Ökosysteme sind diese Maßnahmen erforderlich.

ANHANG

ERLÄUTERUNGEN ZU DEN METHODEN DER ZEITREIHENANALYSE

Die als Funktion der Zeit vorliegenden Meßreihen werden im Rahmen der statistischen Analyse als Funktion ihrer Raumkoordinaten behandelt.

A NUMERISCHE TIEF-UND HOCHPASSFILTERUNG

Tief- und Hochpaßfilterungen ermöglichen die Trennung von Variationsanteilen unterschiedlicher Frequenzen bzw. Perioden oder Wellenlängen in einer Meßreihe.

In Tab.13 sind die Filtergewichte des zur Filterung verwendeten Gaußschen Tiefpaßfilters w zusammengefaßt (normierte Filtergewichte, Berechnung nach Filterfunktion in (78)).

Tab.13: Filtergewichte w_k des Tiefpaßfilters. Abbruch der Berechnung wenn $w_k < w_0/10$ (w_0 = Zentralgewicht, siehe Abb.60).

k	w_k $\times 10^{-2}$
0	8.15
1	7.99
2	7.53
3	6.81
4	5.92
5	4.94
6	3.97
7	3.06
8	2.27
9	1.61
10	1.10
11	0.72

Der Tiefpaßfilter unterdrückt alle Perioden in der Meßreihe $< 30\Delta t$, wobei Δt der Zeitschritt der Digitalisierung von

12 s ist. Bei einer mittleren Fluggeschwindigkeit von 200 km/h ergibt sich eine im Zeitintervall Δt zurückgelegte Strecke Δl von 0.67 km. Dieser Filter unterdrückt daher in den Meßreihen alle Wellenlängen $\lambda < 20$ km. Die Filterung der Meßreihen erfolgt nach

$$10 \quad \tilde{a}_j = \sum_{k=-m}^{+m} w_k \times a_{i+k}$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

$$k = -m, -m+1, \dots, 0, 1, \dots, m$$

$$j = 1, 2, \dots, n-2m$$

wobei $\tilde{a}_j$ die gefilterten Werte, w_k die Filtergewichte und a_i die ungefilterten Werte darstellen. In Abb.60 ist die Durchführung der Filterung nach Gl.10 veranschaulicht (nach 80). Die gefilterte Reihe verkürzt sich hierbei um m Daten am Anfang und am Ende.

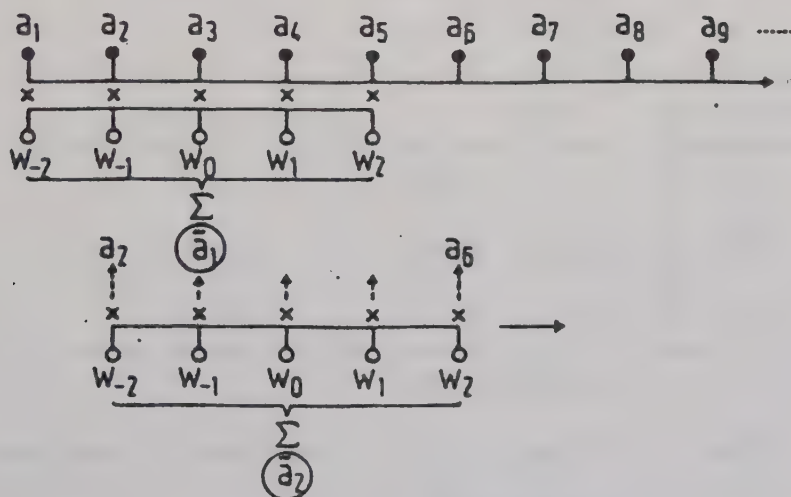


Abb.60: Methodik der Zeitreihenfilterung

Die Hochpaßfilterung läßt sich auf einfache Weise auf die Tiefpaßfilterung zurückführen, indem die tiefpaßgefilterten

Werte $\tilde{a}_j$ (TP) von den ungefilterten Werten a subtrahiert werden (GL.11):

$$11 \quad \tilde{a}_j \text{ (HP)} = a_j - \tilde{a}_j \text{ (TP)}, \quad j = m+1, m+2, \dots, n-m$$

B NUMERISCHE BANDPASSFILTERUNG

Die numerische Bandpaßfilterung ermöglicht eine isolierte Betrachtung eines diskreten Perioden-bzw. hier eines Wellenlängenintervalls in einer Meßreihe (78). Hierbei werden die Meßwerte so modifiziert, daß nur Variationen eines gewünschten Wellenlängenintervalls in der Meßreihe verbleiben.

Die Berechnung der Filtergewichte erfolgt nach einer in (80) dargestellten Filterfunktion. Folgende Wellenlängenintervalle werden von den verwendeten Filtern erfaßt:

Filter	λ	$\lambda_{\max}$
F5	1.6 - 6.6	3.3
F20	10.0 - 18.0	13.0
F30	15.0 - 27.0	20.0
λ = Wellenlänge $\lambda_{\max}$ = maximale Durchlässigkeit des Bandpaßfilters		

In Tab.14 sind als Beispiel die Filtergewichte des mit F5 bezeichneten Bandpaßfilters aufgelistet.

Tab.14 Filtergewichte des Filters F5 (Abbruch
der Berechnung nach dem 4.Vorzeichen-
wechsel der Filterfunktion)

k	w
0	0.30000
1	0.03644
2	-0.22609
3	-0.07391
4	0.07940
5	0.05000
6	0.01332
7	-0.00739
8	-0.02038
9	-0.00985
10	-0.00000

Die Filterung erfolgt nach Gl.10. Informationen zur Signi-
fikanzprüfung finden sich in (78).

C SPEKTRALE VARIANZANALYSE

Die Spektrale Varianzanalyse ermöglicht die spektrale Aufschlüsselung der Varianz einer Meßreihe.

Nicht geglättete Varianzspektren werden nach der Fourier-Transformation der Autokovarianzfunktion im diskreten Fall nach Gl.12-15 erhalten (87)

$$12 \quad Sp(0) = \frac{1}{2M} [s_A^2(0) + \sum_{k=1}^{M-1} D(k) \cdot s_A^2(k)] \quad h = 0$$

$$13 \quad Sp(h) = \frac{1}{M} [s_A^2(0) + \sum_{k=1}^{M-1} D(k) \cdot s_A^2(k) \cdot \cos \frac{\pi h k}{M}] \quad h = 1, 2, \dots, M-1$$

$$14 \quad Sp(M) = \frac{1}{2M} [s_A^2(0) + \sum_{k=1}^{M-1} D(k) \cdot s_A^2(k) \cdot (-1)^k] \quad h = M$$

wobei $D(k)$ eine Filterfunktion der Form

$$15 \quad D(k) = \begin{cases} \frac{1}{2} (1 + \cos \frac{\pi k}{M}) & \text{für } 0 \leq k \leq M \\ 0 & \text{für } -\infty \leq k \leq 0 \text{ und } M < k \leq +\infty \end{cases} \quad \text{ist.}$$

h = Harmonische

M = Maximale Verschiebung

s_A = Autokovarianzfunktion

Das resultierende Spektrum $Sp(h)$, $h = 0, 1, \dots, M$ gibt an, wie sich die Zeitreihenvarianz auf die Perioden- bzw. hier auf die Wellenlängenintervalle verteilt. Für die Grenzen des Spektrums gilt:

$$T_{\min} = 2 \Delta t \quad \text{bzw.} \quad \lambda_{\min} = 2 \Delta l$$

$$T_{\max} = 2M \Delta t \quad \text{bzw.} \quad \lambda_{\max} = 2M \Delta l$$

T = Periode

λ = Wellenlänge

D SPEKTRALE KORRELATIONSANALYSE

Die Spektrale Korrelationsanalyse, auch Kohärenzanalyse genannt, erlaubt die Berechnung eines spektral aufgeschlüsselten Korrelationskoeffizienten, der Kohärenz (79). Sie stellt ein Maß für die spektrale Koppelung zweier Meßreihen dar. Im Falle von Koppelungen zweier Zufallsreihen sind die Kohärenzbeträge nicht signifikant von null verschieden, d.h. die Reihen sind im statistischen Sinn vollständig voneinander unabhängig. Beträgt die Kohärenz für alle Wellenlängen eins, dann sind die Reihen im statistischen Sinn vollständig voneinander abhängig. Die Kohärenz ($KOH_{xy}^{(h)}$) berechnet sich aus der Amplitude des Kreuzspektrums ($AM_{xy}^{(h)}$) und den Varianzspektren der gekoppelten Reihen ($Sp_x^{(h)}, Sp_y^{(h)}$) (Gl.16):

$$16 \quad KOH_{xy}^{(h)} = AM_{xy}^{(h)} / (Sp_x^{(h)} Sp_y^{(h)}) \quad h = 1, 2, \dots, m-1$$

Die Algorithmen zur Berechnung von $AM_{xy}^{(h)}$ sowie die Signifikanzprüfungen finden sich in (79).

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) LEIGHTON, P.A.: Photochemistry of air pollution, Academic Press, N.Y. and London, 1961.
- (2) US-DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION AND WELFARE: Air quality criteria for photochemical oxidants, NAPCA-Publication AP-63, Washington, D.C., 1970.
- (3) EPA: Physiological effects of oxidants, Int. Conference on Photochemical Oxidants and its Control, Raleigh 1976, Proceedings, Vol.2, 477-589, 1977.
- (4) EPA: Effects of oxidants on vegetation, Int. Conference on Photochemical Oxidants and its Control, Raleigh 1976, Proceedings, Vol.2, 599-663, 1977.
- (5) SCHJOLDAGER, J., BOVLAND, H., GRENNFELT, P. AND SCATBONES, J.: Photochemical Oxidants in North Western Europe 1976-1979, Norwegian Institute for Air Research, Report 19/81, 1981.
- (6) DERWENT, G. HOV, O.: Computer modeling studies of the impact of vehicle exhaust emission controls on photochemical air pollution formation in the United Kingdom, Environmental Science and Technology, 14, 1360-1366, 1980.
- (7) GUICHERIT, R., P.J. BLOKZIJC, E. PLASS: Some notes on the abatement of photochemical ozone production in: Photochemical Smog formation in the Netherlands TNO, 1978.
- (8) VDI-KOMM. REINHALTUNG DER LUFT, UMWELTBUNDESAMT: Photochemische Luftverunreinigungen in der Bundesrepublik Deutschland, Tagungsbericht, Düsseldorf, 1980.
- (9) SCHURATH, U. ET AL.: Untersuchungen zur Entwicklung eines chemischen Reaktionsmodells atmosphärischer Spurengasumsetzungen, Jahresbericht des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Bonn 1980.

- (10) SCHEERER, B., STERN, R.: Analysis of a photosmog episode and preparation of meteorological input-data for a three dim. air quality dispersion model, Second European Symposium: Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Proceedings, Varese 1981.
- (11) BRUCKMANN, P. , V.P. EYNCK: Analyse der Bildung von Photooxidantien an der Meßstelle Essen-Süd, Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissions-schutz NRW, 49, 19-82, 1979.
- (12) NATO/CCMS: Air quality criteria for photochemical oxidants and related hydrocarbons, NATO/CCMS-Report Nr. 29, 1974.
- (13) COX, R.A.: Chemical and photochemical reactions, Second European Symposium: Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Proceedings, Varese, 1981.
- (14) NIKI, N., E.E. DABY, B. WEINSTOCK: Mechanisms of smog reactions, in: Photochemical Smog and Ozone Reactions, in: Advances in Chemistry Series, 113, 16-58, American Chemical Society, Washington D.C., 1972
- (15) CHI-HUNG-SHEN, G.S. SPRINGER: Photochemical particulate formation in cyclohexene-nitrogen-dioxide-air mixtures, Atmospheric Environment 11, 683-688, 1977.
- (16) BRUCKMANN, P.: Cycles of organic gases in the atmosphere, Review, Second European Symposium: Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Proceedings, Varese, 1981.
- (17) ABELES, F.B., L.E. CRACKER, L.E. FORRENCA u. G.R. LEATHER: Fate of air pollutants: Removal of ethylene sulfur dioxide and nitrogen dioxide by soil, Science 173, 914-916, 1971

- (18) PITTS, J.N. ET AL.: Hydrocarbon reactivity and the role of hydrocarbons, oxides of nitrogen and aged smog in the production of photochemical oxidants, Int. Conference on Photochemical Oxidants Pollution and its Control, Raleigh, 1976, Proceedings, Vol. I, 687-699, 1977.
- (19) D.H. EHHALT, J.W. DRUMMOND: The tropospheric cycle of NOX, in: Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere, (Editor: H.-W. Georgii, and W. Jaeschke) D.Reidel Publishing Company, Dordrecht 1982.
- (20) MAGS: Luftreinhalteplan Rheinschiene-Süd 1977-1981, Herausgegeben vom Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Bonn 1978.
- (21) MAGS: Luftreinhalteplan Ruhrgebiet West 1980-1984, Herausgegeben vom Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, 1981
- (22) MAGS: Luftreinhalteplan Rheinschiene-Mitte 1977-1981, Herausgegeben vom Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Bonn 1978.
- (23) MAGS: Luftreinhalteplan Ruhrgebiet Mitte 1980-1984, Herausgegeben vom Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, 1981
- (24) MAGS: Luftreinhalteplan Ruhrgebiet Ost 1980-1984 Herausgegeben vom Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, 1981
- (25) SUCKA, H.: Quellen, Verteilung und Reaktionen von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre, Wissenschaftliche Arbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, 1981.
- (26) DULSON, W.: Kohlenwasserstoff-Belastung im Köln-Bonner Raum, in: Forschungsbericht des Umweltbundesamtes, Nr. 79-104 O2 502 10304.

- (27) NEUBER, E., H.-W. GEORGII, J. MÜLLER: Verteilung leichter Kohlenwasserstoffe an Orten unterschiedlicher Luftqualität, Staub-Reinhalt. der Luft, 3, 91-97, 1981.
- (28) DIMITRIADES, B.: The role of natural organics in photochemical air pollution, JAPCA 31, 229-235, 1981
- (29) ARNTS, R., S.A. MEEKS: Biogenic hydrocarbon contribution to the ambient air of selected areas, Atmospheric Environment, 9, 1643-1651, 1981.
- (30) BÖTTGER, A., D.H. EHHALT, G. GRAVENHORST: Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak, KFA Jülich, Bericht Jül-1558, 1978.
- (31) NEUBER, E., J. MÜLLER, R. SARTORIUS: Bestimmungsmethode gasförmiger Kohlenwasserstoffe in Außenluft mit mobiler Sammelapparatur, Mikrochimica Acta, 131-142, 1979 II
- (32) LAHMANN, E., W. RUDOLF: Harmonization of measurements of NO and NO₂ concentration in the atmosphere, Commission of the European Communities, Environment and Consumer Protection Service, EUR-6565 EN.
- (33) ZAFONTE, L., P.L. RIEGER, J.R. HOLMES: Nitrogen dioxide photolysis in the Los Angeles atmosphere Environ.Sci.Technol., 11, 483-487, 1977.
- (34) DEIMEL, M., W. DULSON: Erhebung von Input-Daten für die Modellrechnung mit festen Meßstationen und zusätzlichem Einsatz eines Meßwagens, UBA-Forschungsbericht, 1983. (im Druck).
- (35) DEUTSCHER WETTERDIENST: Meteorologische Daten aus dem synoptischen und klimatologischen Meßnetz, 1980 und 1981.

- (36) FRICKE, W.: Die Bildung und Verteilung von anthropogenem Ozon in der unteren Troposphäre, Berichte des Institutes für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt/M, Nr.44, 1980.
- (37) JELTES, R.: Fingerprinting technique as aids in the analysis of composite chemical pollutants in the environment, J. of Chromatogr. Science, 12, 599-605, 1974.
- (38) JELTES, R.: Messung organischer Luftverunreinigungen in den Niederlanden, VDI-Berichte, No. 270, 75-81, 1977.
- (39) CRONN, R.C., W. NUTMAGUL: Analysis of atmospheric hydrocarbon during winter MONEX, Tellus, 34, 159-165, 1982.
- (40) CRONN, R.C., E. ROBINSON: Tropospheric and lower stratospheric vertical profiles of ethane and acetylene, J. Geophys. Res., 6, 641-644, 1979.
- (41) RUDOLPH, J., D.H. EHHALT, A. KEDIM, C. JEBSEN: Determination of C2-C5-hydrocarbons in the atmosphere in the lower ppb and upper ppt-level, J. Chromatography, 1981.
- (42) RUDOLPH, J., D.H. EHHALT, G. GRAVENHORST: Recent measurements of light hydrocarbons in remote areas: First European Symposium: Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, Proceedings, Ispra 1979.
- (43) GEORGII, H.-W., E. NEUBER, D. STEIN: Forschungsarbeiten an der Klimaphysiologischen Station St. Moritz Bad, Berichte des Institutes für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt/M, Nr. 47, 1982.

- (44) DOBBINS, R.A.: Atmospheric air pollution and motion, 95-143, John Wiley and Sons, N.Y. 1979.
- (45) JERSKEY, T.N. ET AL: The effect of ozone layers aloft on surface concentrations, in: Photochemical Oxidants and its Control, Raleigh 1976, Proceedings, Vol.1, 145-153,
- (46) REYNOLDS, D., P. ROTH, J. SEINFELD: Mathematical modelling of photochemical air pollution I, II, Atmospheric Environment 7, 8, 1973.
- (47) WHITBY, R.R. ALTWICKWER: Acetylene in the atmosphere: Sources, representative ambient concentrations and ratios to other hydrocarbons, Atmospheric Environment, 8, 1289-1296, 1978.
- (48) BRUCKMANN, P.: Reaktionen ausgewählter organischer Verbindungen anthropogener Schadstoffe, Ergebnisse der VDI Arbeitsgruppe Luftchemie, Düsseldorf, 1980.
- (49) BECKER K.H.: Allgemeine Aspekte luftchemischer Reaktionen, in: Ergebnisse der VDI-Arbeitsgruppe Luftchemie, Düsseldorf, 1980 (Manuskript).
- (50) CALVERT, J.: Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los-Angeles-Atmosphere, Env. Sci. and Technology, 10, No. 3, 256-262, 1976.
- (51) VAN DUUREN, H., F.G. RÖMER, N.V. KEMA, H. DIEDEREN, R. GUICHERIT, K. VAN DEN HOUT: Measurements by aeroplane of the distribution of ozone and primary air pollutants, Second European Symposium: Physico-chemical Behaviour of atmospheric pollutants, Proceedings, Varese, 1981.
- (52) DERWENT, R. G., O. HOV: Computer modelling studies of photochemical air pollution formation in North West Europe, AERE-Report R 9434, Harwell, 1979.
- (53) PERNER, D., G. HÜBLER: Experimental detection of OH in the Troposphere, in: Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere, 267-294, 1982 (Ed.: H.W.- Georgii and W. Jaeschke, D.Reidel Publ.Comp., Doordrecht 1982)

- (54) SINGH, H.B., R. MARTINEZ, D.G. HENDRY, R.J.JAFFE, B.JOHNSON: Assessment of the oxidant-forming potential of the light saturated hydrocarbons in the atmosphere, Env. Science and Techn., Vol.15, 1, 113-119, 1981
- (55) TNO: Photochemical smog-formation in the Netherlands, Editor: R.Guicherit, 1978.
- (56) POST, K., R.W. Bilger: Ozone-precursor relationships in the Sidney-airshed, Atmospheric Env. 1857-1865, 1978.
- (57) BRUCKMANN, P., M.BUCK, P.EYNK: Modelluntersuchungen über den Zusammenhang zwischen Vorläufer und Photooxidantienkonzentrationen, Staub, Reinhaltung Luft, 40, 412-417, 1980.
- (58) HENRICH, K., H. LIPPMANN, U.SCHURATH, W.WENDLER: Ozone formation in a smog chamber at constant and variable light intensity, Second European Symposium of Atmospheric Pollutants, Proceedings, Varese, 1981.
- (59) WHITE, W.H. ET AL: Ozone formation in the St.Louis urban plume, in: Photochemical Oxidants and its Control, Raleigh 1976, Proceedings, Vol.1, 237-247, 1976.
- (60) BEILKE, S.: Persönliche Mitteilung
- (61) MUSCHALIK, B.: Der Einfluß meteorologischer Parameter auf die bodennahe Oxidantienverteilung, Forschungsbericht des Umweltbundesamtes, LÜP 104 02 504.

- (62) BRUCKMANN, P., E.W. LANGENSIEPEN: Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Ozonkonzentrationen und meteorologischen Parametern im Rhein-Ruhr-Gebiet, Staub, Reinhalt. Luft, 3, 79-85, 1981.
- (63) SACHS, L.: Angewandte Statistik, Springer 1974
- (64) BAHE, F.: Photochemische Primärprozesse in der Atmosphäre, Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, 1978.
- (65) PETERSON, J. T., K.L. DEMERIJAN: The sensitivity of computed ozone concentrations to U.V. radiation in the Los Angeles area, Atmospheric Environment, 10, 459-468, 1976.
- (66) W. TILDEN, J.H. SEINFELD: Sensitivity of a mathematical model of photochemical air pollution, Atmospheric Environment, 16, 1357-1364, 1979.
- (67) G. BRUNNER, J.A.F. DE BREEDE, R. GUICHERIT: Volumetric UV-measurements as a parameter of photochemical smogformation in: Photochemical Smogformation in the Netherlands, TNO, 1978.
- (68) US-DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION AND WELFARE: Pilot study of ultraviolet radiation in Los Angeles atmosphere, (Hrsg.: J.S. Nader), North Carolina 1967.
- (69) DICKERSON, R., D. STEDMAN, A. DELANY: Direct measurements of ozone- and nitrogen dioxide photolysisrate in the troposphere, J. Geophys. Res. 87, 4923-4946, 1982.
- (70) PETERSON, J.T. ; K. L. DEMERIJAN, K.L. SCHEERE: Active solar flux and photolytic rates in the troposphere, in: Int. Conference on Photochemical Oxidants Pollution and its Control, Raleigh, 1976, Proceedings, 763-774, 1977.
- (71) HÄNEL, G. : Advances in Geophysics, 19, 73-188, 1976.

- (72) MIDDLETON, W.F.: Vision through the atmosphere, University of Toronto Press, Toronto, 1965.
- (73) PETERSON, J.T : Calculated actinic fluxes (290-700 nm) for air pollution photochemistry applications, EPA-600/4 76-025, 1976.
- (74) GUICHERIT, R., K.D. VAN DEN HOUT, C. HUYGEN, H. VAN DUUREN, F.G. ROEMER, J.W. VILJEER:
Conversion rate of nitrogen oxides in a polluted atmosphere, Proceedings of the 11th NATO-CCMS International Techn. Meeting on Air Pollution Modelling and its Applications, Amsterdam, 1980.
- (75) PANOFSKY, H.A, G.W BRIER: Some Applications of Statistics to Meteorology, University Park: Pennsylvania State University, 1958.
- (76) TAUBENHEIM, J.: Statistische Auswertung geophysikalischer und meteorologischer Daten, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG, Leipzig 1969.
- (77) SCHÖNWIESE, C.D.: Schwankungsklimatologie im Frequenz- und Zeitbereich, Wissenschaftliche Mitteilungen des Meteorologischen Instituts München, Nr.24, 1974.
- (78) SCHÖNWIESE, C.D.: Zeitreihenfilterung, Promet 1/2, 1983
- (79) FLEER, H.: Das Kreuzspektrum, Promet 1/2, 1983
- (80) SCHÖNWIESE, C.D.: Bemerkungen zur numerischen Bandpaßfilterung von Zeitreihen unter besonderer Berücksichtigung meteorologischer Daten, Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. A, 24, 311-320, 1975

- (81) WIPPERMANN, F.: Die Scales als ein erstes Ordnungsprinzip für alle Turbulenzvorgänge in der Atmosphäre, Promet 1/2, 1971
- (82) FRISCH, A.S., B.B CHADWICK, W.R. MONIGEN, J.M. YOUNG: Observations of Boundary-Layer Convection Cells Measured by Dual-Doppler Radar and Echo-sonde and by Microbarograph Array, Boundary-Layer Meteorology, 10, 55-68, 1976.
- (83) FORTAK, H. : Meßtechnische Untersuchung der planetarischen Grenzschicht mit Hilfe eines instrumentierten Motorseglers, Berichte des Deutschen Wetterdienstes, No. 149, Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach 1980.
- (84) LENSCHOW, D.H., P.C. SKEWTENS: The Role of the Thermals in the Convective Boundary Layer, Boundary-Layer Meteorology, 19, 509-532, 1980.
- (85) WIESE, A.: Kohlenwasserstoff-Messungen im Kln-Bonner-Raum, Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn.
- (86) COX, R.A.: Rates, reactivity and mechanisms for homogeneous atmospheric oxidation of atmospheric pollutants, First European Symposium: Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Proceedings, 1979.
- (87) TUKEY, J.W.: The sampling theory of power spectrum estimates, Off. Naval Res. Washington, NAVEXOS-P-735, s.47 ff., 1949.

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. H.-W. Georgii danke ich für die Themenstellung sowie seine großzügige und verständnisvolle Unterstützung sowie Prof. C. D. Schönwiese für hilfreiche Diskussionen bei der statistischen Auswertung der Messungen.

Den Angehörigen der Flugabteilung der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt danke ich für ihren persönlichen Einsatz bei den Flugzeugmessungen.

Besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Meteorologischen Institutes der Universität Frankfurt und insbesondere den Mitarbeitern der Pilotstation des Umweltbundesamtes für die Unterstützung bei den Laborarbeiten und für hilfreiche Diskussionen.

Darüberhinaus bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Amtes für Umweltschutz der Stadt Köln, der KFA Jülich, des Instituts für physikalische Chemie der Universität Bonn und der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NRW für die freundliche Unterstützung während der Meßkampagnen.

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens des Umweltbundesamtes finanziell gefördert.

TABELLARISCHER LEBENS LAUF

18.09.51	Geburt in Büdingen / Hessen
1958-1962	Besuch der Stadtschule Büdingen
1962-1970	Besuch des Wolfgang-Ernst-Gymnasiums Büdingen
1970	Abitur
1970-1972	Wehrdienst
1975	Eheschließung
1976	Geburt eines Sohnes
1972-1978	Studium der Meteorologie an der Joh.-Wolfgang-Goethe- Universität Frankfurt
1978	Diplom-Hauptprüfung
1979	Beginn der Dissertation

Elmhart Neuber

